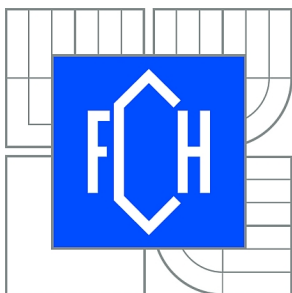




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI KONTINUÁLNÍHO MĚŘENÍ OBSAHU VLHKOSTI VELMI JEMNÝCH PARTIKULÁRNÍCH MATERIÁLŮ.

CONTINUAL ACTUAL MOISTURE OF FINE PARTICULATES MEASUREMENT
POSSIBILITIES.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

KATEŘINA SIKOROVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. TOMÁŠ SVĚRÁK, CSc.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0467/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Kateřina Sikorová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Možnosti kontinuálního měření obsahu vlhkosti velmi jemných
partikulárních materiálů.

Zadání bakalářské práce:

- 1) Literární rešerše měření vlhkosti práškovitých materiálů
- 2) Experimenty porovnání měření vlhkosti vybrané partikulární látky několika různými způsoby směřující ke kontinuálnímu měření.

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Kateřina Sikorová
Student(ka)

doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá měřením obsahu vlhkosti vápenného hydrátu gravimetrickou metodou a pomocí FT-NIR spektroskopie.

Cílem teoretické části bakalářské práce bylo prostudovat a zpracovat problematiku infračervené spektroskopie (IR). V teoretické části byly shrnuty obecné informace o infračervené spektroskopii, Fourierové transformaci a blízké infračervené spektroskopii (NIR).

Experimentální část práce byla provedena ve vápence Carmeuse v Mokré, kde bylo zkoumáno možné využití FT-NIR spektroskopie pro on-line měření obsahu vlhkosti vápenného hydrátu.

ABSTRACT

This thesis describes the process of measuring a hydrated lime moisture, using gravimetric method and FT-NIR spectroscopy.

The aim of the theoretical part was to analyse and present the area of infrared spectroscopy (IR), gathering the general information about infrared spectroscopy, Fourier transformation and near infrared spectroscopy (NIR).

Experimental part of the thesis was carried out in limekiln Carmeuse in Mokré town, where the FT-NIR spectroscopy was investigated for possible usage in on-line measuring of hydrated lime moisture.

KLÍČOVÁ SLOVA

IR a NIR spektroskopie, vlhkost, vápenný hydrát

KEYWORDS

IR and NIR spectroscopy, moisture, hydrated lime

SIKOROVÁ, K. Možnosti kontinuálního měření obsahu vlhkosti velmi jemných partikulárních materiálů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 42 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat vedoucímu bakalářské práce panu doc. Ing. Tomáši Svěrákovi, CSc. za poskytnutí cenných informací, osobního pohledu na tematiku a za věnovaný čas, který věnoval přípravě a realizaci mé bakalářské práce. Dále děkuji řediteli a zaměstnancům CARMEUSE CZECH REPUBLIC s.r.o., Mokrá za umožnění měření experimentální části práce. Také bych chtěla poděkovat za spolupráci firmě Nicolet CZ a firmě Mettler Toledo. Především panu Ing. Martinu Holleinovi za odborný dohled při měření pomocí FT-NIR spektroskopie a při jejím zpracování.

OBSAH

1. ÚVOD	6
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	7
2.1. Infračervená spektroskopie (IR).....	7
2.2. Fourierova transformace	10
2.3. NIR spektroskopie	11
2.4. FT- NIR reflexní vzorkovací technika	12
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	13
3.1. Použité přístroje a postup měření	13
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	17
4.1. Stanovení vlhkosti vápenného hydrátu gravimetricky.....	17
4.2. Stanovení vlhkosti vápenného hydrátu pomocí IČ spektroskopie	21
4.2.1. Kalibrace	21
4.2.2. Naměřená spektra	29
5. ZÁVĚR	34
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	35
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	36
8. PŘÍLOHY	37

1. ÚVOD

Obsah vlhkosti materiálů je velmi často klíčovým kvalitativním ukazatelem, a to především u jemnozrnných práškovitých (partikulárních) materiálů. V těchto případech je potom nezbytné vlhkost materiálu zařazovat do Technických podmínek jako kvalitativní parametr produktu a kontrolovat tento parametr jak při prodeji, tak i při jeho výrobě. Namátková kontrola vlhkosti při prodeji je rutinní záležitost laboratoří vstupní kontroly kvality a provádí se ve výrobních podnicích běžnými způsoby kontroly založené na úbytku hmotnosti produktu v normovaných podmínkách sušení. Tímto způsobem se také nejčastěji postupuje při kontrole produktu v procesu výroby. Ovšem tento způsob kontroly výroby, založený na analyzování vzorků odebraných z výroby, je velmi neoperativní - údaje o kvalitě přicházejí do centra řízení provozu se zpožděním, které především u velkokapacitních kontinuálních výrob může být zdrojem nekvalitní produkce. Samostatným případem velkých problémů s kontrolou vlhkosti "klasickým" způsobem, založeným na principu úbytku vlhkosti v sušárnách, mohou být produkce tepelně nestabilních látek, obsahujících vlhkost.

Ve všech těchto případech můžeme již dlouhodobě zaznamenávat snahy o kontrolu vlhkosti velmi jemných partikulárních materiálů jiným způsobem, než je dosud běžný způsob měření úbytku hmotnosti vzorku při sušení za dané teploty. Ze všech "nových" způsobů, které jsme zaznamenali, se začíná v oblasti partikulárních výrob v celosvětovém měřítku "zabydlovat" sledování obsahu vlhkosti založené na bázi sledování spektra daného produktu v IČ oblasti.

Sledování obsahu vlhkosti materiálu na principu vyhodnocování spekter umožňuje měření vlhkosti teoreticky v okamžitém reálném čase, proto se tento způsob měření jeví jako ideální pro sledování kontroly kvality kontinuálních výrob. Jelikož nám nebylo známo, že by v procesech kontinuálních velkokapacitních výrob partikulárních látek v naší republice byl někde použit tento způsob měření vlhkosti, ve spolupráci s firmou Nicolet CZ s.r.o., CARMEUSE CZECH REPUBLIC s.r.o., Mokrá a firmou Mettler Toledo, jsme uskutečnili testovací spektrální měření ve výrobě vápenného hydrátu. Při tomto měření byly, díky pochopení vedení podniku Carmeuse, vytvářeny kritické procesní situace, které měly výrazný efekt na změnách vlhkosti produktu a tato vlhkost byla paralelně monitorována jak klasickým způsobem, který firma Carmeuse používá, tak analyzátozem vlhkosti Mettler a spektrálním přístrojem fy Nicolet.

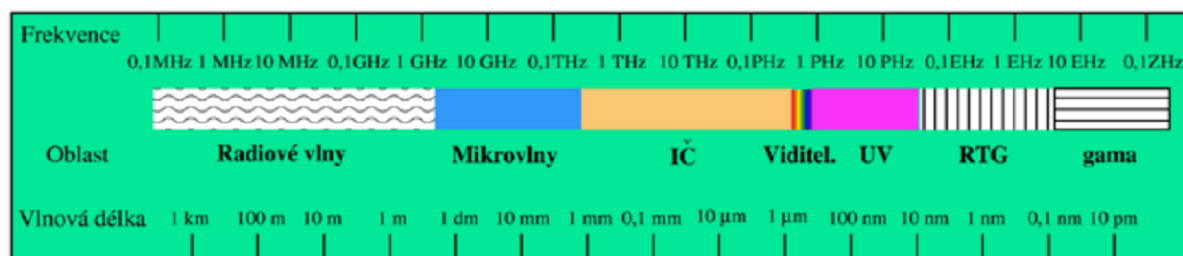
Základy k zpracování mé bakalářské práce vychází z chemicko-inženýrských principů popsanych v odborné literatuře [viz. 1, 2, 3, 4].

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Infračervená spektroskopie (IR)

Infračervená spektroskopie je optická nedestruktivní analytická metoda, která se využívá pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin, a také pro stanovení anorganických látek. Měření IR spektra lze provést u látek všech fyzikálních skupenství (plynné, kapalné i tuhé), v substanci, v roztoku i ve směsi. Infračervená spektroskopie měří pohlcení infračerveného záření o různých vlnových délkách v rozsahu 0,78 – 1000 nm (obr. 1). Závislost intenzity absorpce na vlnové délce se vyjadřuje jako závislost absorpce na převrácené hodnotě vlnové délky, tj. vlnčet. Rozsah vlnčetů je ve škále 12800 – 10 cm⁻¹. S ohledem na velmi široké energetické rozpětí infračervených fotonů mohou tato fotony při interakci s molekulami produkovat velmi rozmanité druhy vzbuzených stavů. Proto je celá oblast IR rozdělena do tří částí a to [5]:

1. Blízká IR oblast 12800 - 4000 cm⁻¹, tzv. NIR
2. Střední IR oblast 4000 - 200 cm⁻¹, tzv. MIR
3. Dalekou IR oblast 200 - 10 cm⁻¹, tzv. FIR



Obr. 1: Elektromagnetické spektrum

Při průchodu infračerveného záření vzorkem dochází k absorpci, dopadající polychromatické IR záření je z částí vzorkem pohlceno a část ho vzorkem prochází. Molekuly však nepohlcují IR záření o libovolné energii fotonů, ale pouze takové fotony, které vyhovují Bohrově rezonanční podmínce, to znamená fotony, jejichž energie je shodná (je v resonanci) s rozdílem energie nějakých dvou vibračních nebo rotačně vibračních stavů molekuly.

$$E^{fot} = h \cdot \nu = \Delta E_v$$

kde h je Planckova konstanta [$6,6262 \cdot 10^{-34}$ J.s] a ν je vlnčet

Důsledkem absorpce záření je infračervené spektrum, které odpovídá frekvenci příslušné/ým chemické/ým vazbě/ám v molekule. Celková energie v daném okamžiku se sklada z:

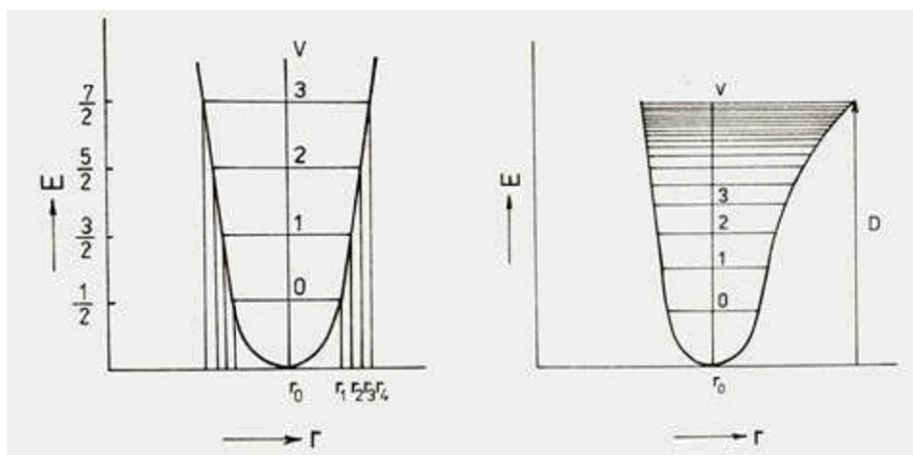
$$E_{\text{celková}} = E_{\text{elektronická}} + E_{\text{vibrační}} + E_{\text{rotační}} + E_{\text{translační}}$$

Kde translační energie odpovídá tepelnému pohybu molekul, rotační je ovlivněna absorpcí v oblasti mikrovln, vibrační je projevem vibrací atomů v molekule a elektronická odpovídá energiím přechodů elektronů a tím UV/VIS spektrům.

Je-li splněna Borova rezonanční podmínka, pak molekula při interakci s fotonem využije jeho energii k přechodu z nižší vibrační hladiny na hladinu vyšší. Výměna energie mezi fotonem a molekulou může nastat jedině tak, že spolu vzájemně interagují. Do interakce může vstoupit jen vibrující elektrický náboj nebo dipól. Jinak řečeno musí při molekulové vibraci

docházet ke změně dipólového momentu molekuly, který vibruje stejnou frekvencí jako záření. Jedině tehdy je foton schopen molekule předat svoji energii a být absorbován. Při dopadu záření na vzorek a po následném průchodu vzorkem chybějí v záření fotony, které byly v důsledku rezonanční absorpce vzorkem pohlceny. Projevy absorpce se experimentálně zkoumají porovnáním spektrálního složení dopadajícího a vystupujícího záření.

Za laboratorní teploty se většina molekul nachází v základním vibračním stavu ($v=0$) a podle zákonů kvantové mechaniky jsou povolené jen přechody, při kterých se vibrační kvantové číslo mění pouze o jednotku $\Delta v = \pm 1$, tzv. fundamentální přechody (obr. 2). Dochází taky k přechodům, kde se mění kvantové číslo ze základního stavu ($v=0$) do stavu $v= 2, 3$, ale tyto přechody jsou méně pravděpodobné. Tato skutečnost je potvrzením, že model harmonického oscilátoru pro reálné molekuly není zcela vyhovující. Ve skutečnosti ve spektrech pozorujeme kromě základních frekvencí i vibrace s násobným vlnočtem a vibrace součtové (kombinační). Proto se zavádí pojem anharmonický oscilátor. Tyto přechody se také označují jako vyšší harmonické nebo overtóny. Jejich absorpční intenzita je ve spektru podstatně nižší než pro fundamentální přechody a klesá s rostoucím řádem overtónu. Existence overtónů se spektrálně projevuje absorpcí záření v blízké infračervené oblasti NIR [6].



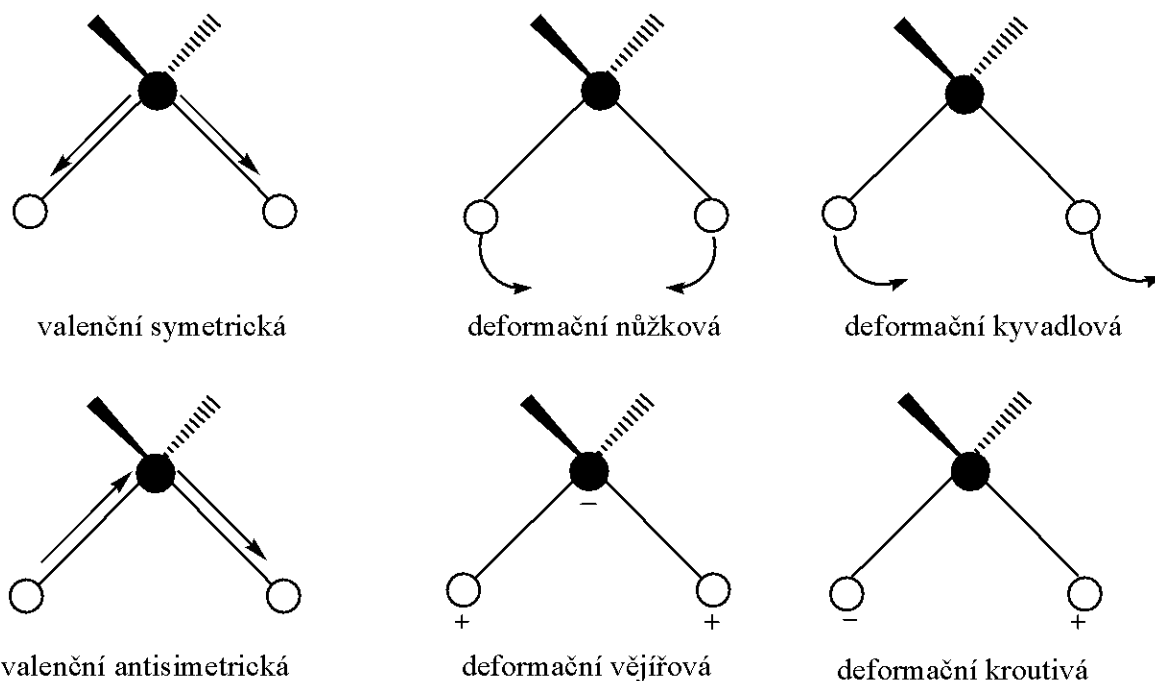
Obr. 2: Struktura energetických hladin pro harmonický a anharmonický oscilátor

Vibrační stavy se klasifikují z pohledu typu pohybů, které molekula vykoná. Vibrace se dělí do dvou základních skupin:

- valenční „stretching“ (v) – atomy se pohybují přibližně ve směru vazeb, mění se vzdálenost mezi atomy, ale valenční úhly zůstávají zachovány.
- deformační (δ) – atomy se pohybují ve směru kolmém na vazbu, takže dochází převážně ke změnám vazebných úhlů, ale vzdálenost mezi atomy zůstává zachována.

Obecně se sice při každé vibraci mění vazebné délky i vazebné uhly současně, protože směr vibračních výchylek není absolutně paralelní nebo kolmý ke směru vazby. Valenční vibrace dále dělíme na symetrické a antisymetrické (symmetric and antisymmetric stretching). Deformační vibrace lze ještě blíže klasifikovat na rovinné (δ) – nůžkové a kyvadlové (scissoring and rocking) a mimorovinné (γ) – vějířové a kroutivé (wagging and twisting) (obr. 3). Vibrace, při kterých dochází ke kroutivým kyvům nějakých dvou částic molekuly vůči

sobě, se označují jako kroutivé nebo torzní (τ). Z energetického hlediska bychom všeobecně mohli jednotlivé typy vibrací seřadit takto: $\nu \gg \delta > \gamma > \tau$. To znamená, že valenční vibrace mají podstatně větší energii než vibrace deformační, neboť změna délky vazby je energeticky náročnější než změna vazebného úhlu [7].



Obr. 3: Znázornění vibračních pohybů molekul

Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce (λ) dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Nabývá hodnot od 0 do 1 nebo v procentech 0% - 100%. Když se $T = 0$ znamená to, že prostředí nepropouští světlo vůbec, aby prostředí všechno světlo propouštělo musí být $T = 1$. Absorbance je definována jako záporný dekadický logaritmus transmitance. Je-li absorpce záření nulová, je nulová i absorbance. S rostoucí absorpcí záření roste absorbance. Blíží-li se transmitance nule, blíží se absorbance nekonečnu. Absorbance nabývá hodnot od 0 do ∞ [6].

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad [\%]$$

$$A = -\log \frac{I_0}{I} = \log (1 / T)$$

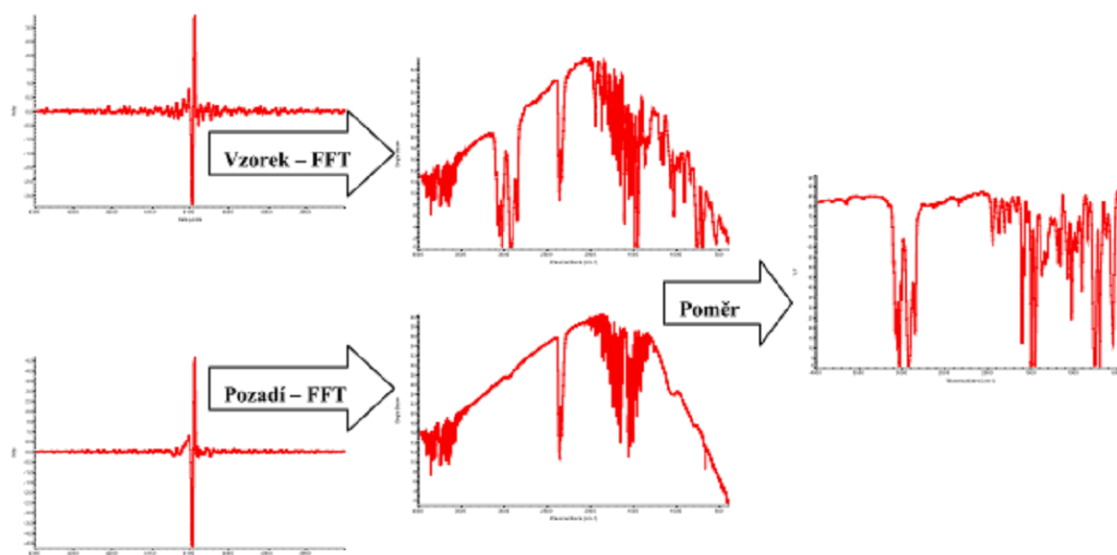
Obrázek.3: (kde I_0 je původní - vstupující, I zeslabený - vystupující tok monochromatického záření).

Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnčet, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnčetu bude funkcí lineární. Výška nebo plocha pásů, vyjádřená v absorbanci, určuje kvantitativní zastoupení sloučenin ve směsích. Nejjednodušší spektrální kvalitativní analýza předpokládá platnost Lambertova – Beerova zákona, tj. lineární závislost mezi absorbancí a koncentrací

(za jinak konstantních experimentálních podmínek). To vyžaduje, aby vybrané vibrační pásy nebyly ovlivněny intermolekulární interakcí a aby se nepřekrývaly. Pokud nejsou splněny tyto požadavky, využívá kvantitativní analýza maticového počtu a statistiky (metody PCA, PCR, PLS, CLS a P-matrix) a vyhodnocují se celé spektrální oblasti.

2.2. Fourierova transformace

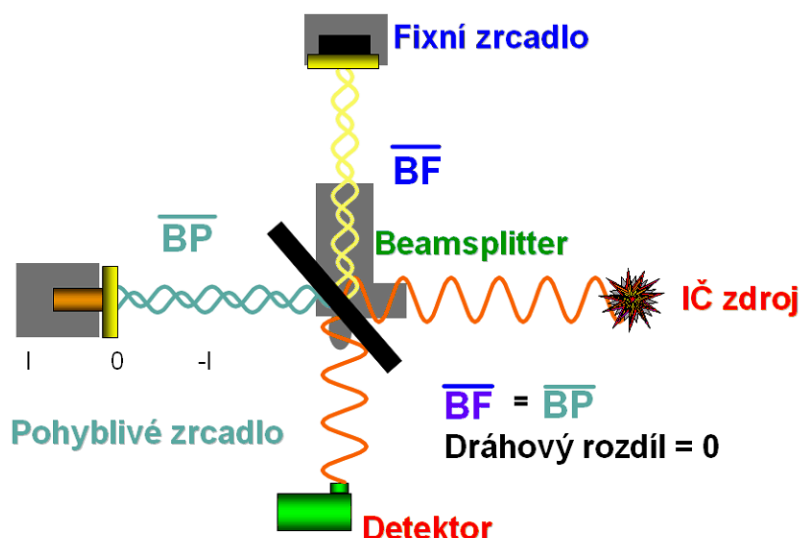
Rozmach infračervené spektroskopie umožnil až vývoj výpočetní techniky v 80. letech 20. století, který umožnil využití metodu Fourierovy transformace (Fourier Transform Infrared – FTIR). Tyto infračervené spektrometry pracují na principu interference záření a měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Vzhled interferogramu a následného spektra je zobrazen na obr. 4. Pomocí složité matematické aplikace, zvané rychlá Fourierova transformace (FFT) získáváme jednopaprskové spektrum (single beam). Jedná se o závislost intenzit signálu na vlnočtu záření, vyjadřovaného nejčastěji v tvz. recipročných centimetrech (cm^{-1}). Tato jednotka udává počet sinusových vln záření na jednotku centimetru jeho dráhy. Poměrem jednopaprskových spekter vzorku a pozadí vznikne infračervené spektrum, tedy závislost propustnosti záření na jeho vlnočtu [8].



Obr. 4: Schéma získávání běžného spektra [5]

V FTIR spektrometrech dopadá infračervený paprsek ze zdroje nejdřív na interferometr, kde je modulován, poté prochází přes vzorek a následně je zachycen na detektoru. Základem systému v spektrometru je modulace signálu pomocí interferometru (např. Michelsonova). V interferometru dopadá paprsek ze zdroje pod úhlem 45° na polopropustný dělič paprsků (beamsplitteru), jehož úlohou je polovinu záření propustit a druhou polovinu odrazit. Odražený paprsek poté dopadá na pevné zrcadlo, prošlý paprsek dopadá na pohyblivé zrcadlo. Paprsky se od obou vzájemně kolmých zrcadel zpětně odrážejí, na beamsplittru se sbíhají a podle polohy pohyblivého zrcadla se buď sčítají, nebo odečítají (obr. 5). Tento jev je nazýván interference a po dopadu signálu na detektor vznikne interferogram, který je pomocí softwaru přepočítán na spektrum právě Fourierovou transformací. Fourierova transformace tedy je převodem funkční závislosti intenzity signálu

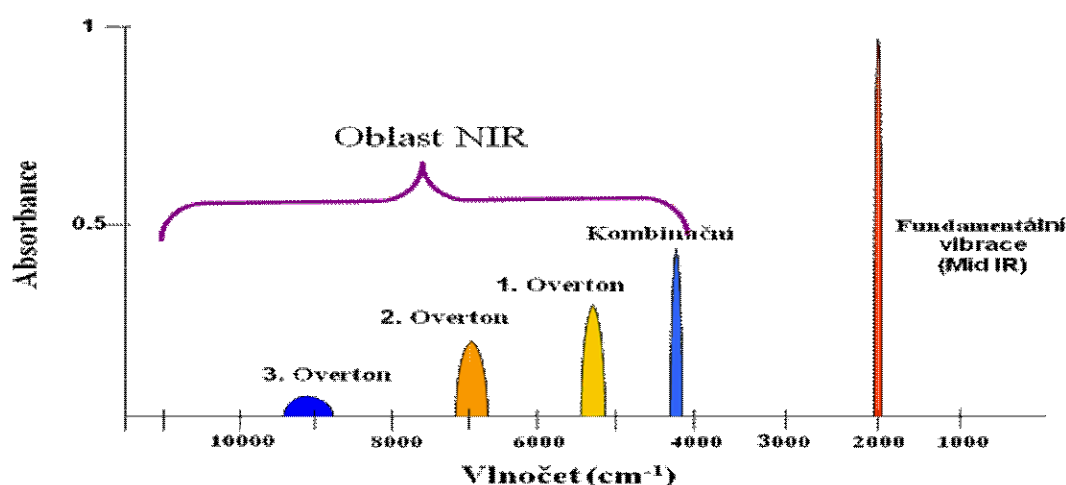
(snímaného detektorem) na posunu zrcadla do funkční závislosti intenzity signálu (transmittance, absorbance) na vlnočku.



Obr. 5: Základní konstrukční schéma spektrometru s Fourierovou transformací [9].

2.3. NIR spektroskopie

Principem spektrometrie v blízké infračervené oblasti („Nera-irared spektrometry – NIR) je měření odraženého nebo prošlého záření vzorkem, která se nachází v oblasti vlnových délek od 700 do 2500 nm resp. vlnočtů $12900 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Část energie záření je absorbována dvouatomovými vazbami $-\text{CH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ a $-\text{NH}$ obsažených v charakteristických skupinách látek, což je způsobeno změnou rotačně-vibračních stavů těchto vazeb. NIR spektra jsou složena z pásů vyšších harmonických vibrací (overtony) a kombinačních pásů, lze vymezit oblasti (obr. 6), kde jsou dominantní pásy kombinačních přechodů (cca $4000 - 5300 \text{ cm}^{-1}$), první overtóny (cca $4000 - 5300 \text{ cm}^{-1}$), druhé overtóny (cca $4000 - 5300 \text{ cm}^{-1}$) a třetí overtóny (cca $4000 - 5300 \text{ cm}^{-1}$).



Obr. 6: Oblasti pásu v NIR spektrech

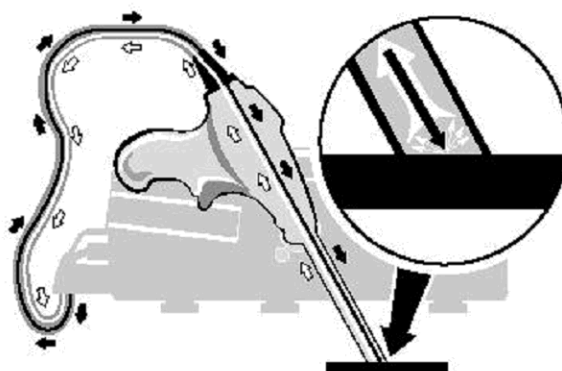
Jedná se o metodu nedestruktivní, tj. vorek se při analýze nerozkládá ani nespotřebovává, vzorek není potřeba upravovat a měření trvá méně než 2 minuty. Má využití především v kvalitativní analýze. NIR spektra se interpretují obtížně, využívá se k tomu chemometrie, což je disciplína využívající matematické a statistické metody pro zpracování dat. V odborné literatuře jsou popsány parametry měřené pomocí NIR spektroskopie [10].

Základní stanovované parametry:

- a) **Vlhkost:** stanovení vody bylo jednou z prvních aplikací. Využívá se intenzivní absorpce vazby OH v molekuly vody. Stanovení se provádí běžně jak u sypkých tak u pastovitých a kapalných vzorků.
- b) **Bílkoviny:** stanovení obsahu bílkovin je umožňováno absorpcí vazby N-H přítomné v peptidické vazbě a dovoluje stanovení nejen celkového obsahu bílkovin, ale např. i jednotlivých aminokyselin v určitých matricích nebo jejich vlastnosti, jako je teplem poškozený protein, lepek nebo frakce bílkovin.
- c) **Tuky, oleje:** u stanovení tuků je využíváno charakteristických absorpčních pásů způsobovaných vazbou C-H přítomnou v jejích molekulách. Mimo celkového obsahu tuku je možné sledovat i jejich kvalitu (jodové číslo apod.).
- d) **Polysacharidy:** charakteristické skupiny a jejich vazby (C-H, O-H) umožňují stanovení vlákniny v různých modifikacích, škrobu a jednoduchých cukrů (sacharóza, glukóza, laktóza).
- e) **Popel:** obsah popele se metodou NIR určuje nepřímo, neboť je v řadě matric v koleraci k celkové organické hmotě.

2.4. FT- NIR reflexní vzorkovací technika

Reflexní vzorkovací techniky jsou v několika posledních letech nejpoužívanějšími způsoby snímání spekter v NIR oblasti, a to pro svou pohodlnost a rychlost. Jedná se buď o techniku difúzní reflexe, nebo o použití vláknové optiky v kombinaci se sondami pro měření tuhých látek (obr. 7) nebo kapalin. Při této technice se infračervené záření přivádí na práškový vzorek, část je absorbována, část je odražena ve formě spekulární složky a část je rozptýlena. Poslední efekt je nazýván jako difúzní reflektance a bývá v literatuře označován jako DRIFT nebo DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) [11].



Diffuse-reflectance Sampling with the SabIR

Obr. 7: Experimentální uspořádání při měření difúzně reflexních spekter v NIR oblasti sondou s vláknovou optikou

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

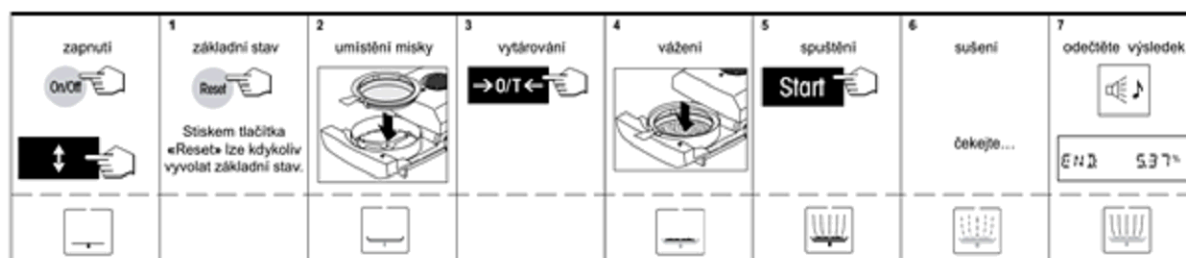
3.1. Použité přístroje a postup měření

Analyzátor vlhkosti HR83

Měření vlhkosti bylo prováděno na halogenovém analyzátoru vlhkosti HR83 od Mettler Toledo (obr. 8), jako srovnávací metoda k on-line analýze vlhkosti při požití FT-NIR spektrometru. Jako zdroj tepla je v analyzátoru použita kruhová halogenová lampa. Teplotní rozsah přístroje je od 40 do 200 °C, obsah vlhkosti lze měřit až s 0,001 % rozlišením. Během on-line měření byl odebírán vápenný hydrát do vzorkovnic v různých časových intervalech (obr. 10). Na analyzátoru byla nastavena teplota 120 °C, byl nastaven program standardního sušení, jehož principem je to že vzorek je zahřát na teplotu sušení a trvale je na této teplotě udržován. Dále bylo nastaveno kritérium pro vypnutí, které ukončí proces sušení, jakmile bude střední hodnota úbytku hmotnosti za jednotku času nižší než 1 mg za 140 s. Po té, co byl analyzátor nastaven, byla vložena do přístroje prázdná miska a váhy byly vytárovány. Po vynulování byl nasypán a rovnoměrně rozprostřen vzorek o hmotnosti 5 až 7 g a vyhříván na požadovanou teplotu (obr. 9). Během sušení stanovoval přístroj neustále hmotnost vzorku a zobrazoval úbytek vlhkosti. Data byly převáděny z analyzátoru do počítače pomocí programu LabX® direct moisture a uloženy v excelovém souboru. Veškeré vzorky byly proměřeny 2krát až 3krát, u třech vybraných vzorků bylo provedeno měření 10krát.



Obr. 8: Analyzátor vlhkosti HR83 od Mettler Toledo



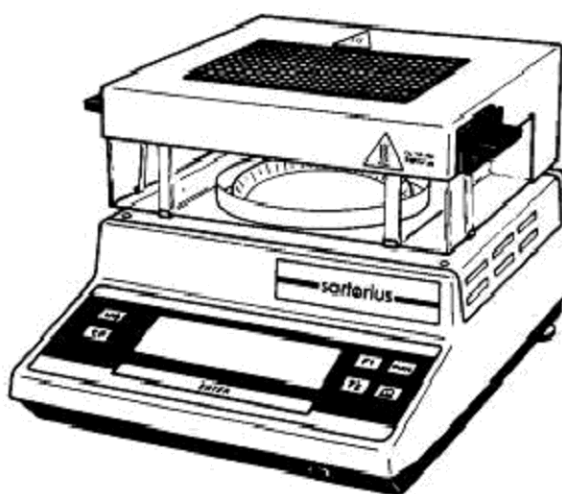
Obr. 9: Časový průběh cyklu měření a zobrazení stavu [12]



Obr. 10: Odběr vápenného hydrátu a měření na analyzátoru vlhkosti HR83

Analyzátor vlhkosti MA 30

Při měření on-line analýzy na FT-NIR spektrometru a měření vlhkosti na halogenovém analyzátoru vlhkosti HR83, byly některé vzorky proměřeny na analyzátoru vlhkosti MA 30 od firmy Sartorius (obr. 11). Tento přístroj je používán ve vápence v Mokré, kde probíhalo zkušební provozní měření vlhkosti vápenného hydrátu. Jako zdroj tepla v analyzátoru je požitá halogenová deska. Teplotní rozsah přístroje je od 40 do 160 °C, jeho citlivost lze měřit až s 0,01 % rozlišením. Přístroj byl nastaven na teplotu 110 °C a dobu měření 15 minut. Do analyzátoru byla vložena miska a váhy byly vynulovány. Poté byl nasypán vápenný hydrát v množství od 8 do 10 g. Váhy byly uzavřeny a následně byl spuštěn sušící proces, který po ukončení měření zobrazil na displeji vlhkost vápenného hydrátu.



Obr. 11: Analyzátor vlhkosti MA 30 od firmy Sartorius

Antaris II FT-NIR analyzér

Pro měření vlhkosti předcházející provozní zkoušce pomoci blízké infračervené spektrometrie (NIR) byl použit přístroj Antaris II FT-NIR analyzér (obr. 12) od firmy Nicolet, jenž měl rozsah vln 4200 – 10000 cm^{-1} . Jako zdroj záření je použita wolfram-halogenová žárovka a sonda je zakončená safírovým okénkem. Pět odebraných vzorků z vápenky v Mokré bylo naměřeno pomocí sondy, která byla vsunuta asi 4 cm pod povrch materiálu. Sken materiálu probíhal v okolí 1 cm od okénka sondy. Spektrum bylo měřeno po dobu 25 sekund (50 scanů, rozlišení 8 cm^{-1}). U každého vzorku byly naměřeny 1- 3 spektra se simulací pohybu vápenného hydrátu, která byla provedena rotací nádoby s vzorkem, přičemž sonda byla držena stále ve stejné poloze a „orala“ ve vzorku v hloubce cca 4 – 5 cm. Po každém měření byla sonda očištěna od nalepeného materiálu. Měření spočívalo v sunutí sondy do materiálu a zmáčknutí pistole. Tím byl zapnut zdroj IR záření a data byla přenášena a zpracovávána v počítači. Naměřené spektrum bylo zaznamenáno pomocí programu TQ Analyst a vyhodnocené spektra uloženy v excelových souborech. Při zpracovávání dat byly využity kvalitativní analýzy maticového počtu a statistiky, které byly součástí programového vybavení.



Obr. 12: Antaris II FT-NIR analyzér od Nicolet

Antaris MX FT-NIR spektrometru s difuzně reflexní sondou Series 400

Po předchozích laboratorních zkouškách proběhlo zkušební provozní měření ve vápence v Mokré, kde byl použit FT-NIR spektrometr Nicolet Antaris MX s difuzně-reflexní sondou Series 400 (obr. 13), jenž měl rozsah vln 4200 – 10000 cm^{-1} . Jako zdroj záření je použita wolfram-halogenová žárovka a sonda je zakončená safírovým okénkem, které bylo ofukováno vzduchem o přetlaku 3 barů po dobu 6 sekund. Samotnému on-line měření předcházela úprava hydrátoru pro umístění sondy, provedena pracovníky Carmeuse Mokrá, a instalace FT-NIR spektrometru. Jako první byly proměřeny již dříve analyzované vzorky. Ty byly měřeny přímo v prachovnicích při simulaci pohybu, a to při nastavení přístroje na rozlišení 8 a počtu skenů 70 (měření 50 sekund). Každý vzorek byl proměřen třikrát. Poté byla sonda

vsunuta do hydrátoru, kde již probíhala hydratace vápenného hydrátu. První den 30. 11. 2009 bylo zahájeno on-line měření od 9:58 a ukončeno odstávkou výroby v 14:32. Měření NIR spektra postupujícího hydrátu probíhalo přibližně každé 1:56 minuty s tím, že spektrum bylo snímáno cca 1:04 minuty (128 scanů, rozlišení 8 cm^{-1} , rozsah $4200 - 10000\text{ cm}^{-1}$). V mezičase bylo měrné safírové okénko sondy vždy ofouknuto vzduchem. Přesný čas startu měření byl ve vztahu k času ofukování manuálně regulován tak, aby se před spuštěním měření spektra tok materiálu okolo sondy stabilizoval alespoň 20 sekund. Naměřené spektrum bylo vždy uloženo, vyhodnoceno dle níže popsané kalibrace a stanovená hodnota vlhkosti byla vynesena do grafu - trendu. Měření druhý den 1.1.2009 probíhalo se stejným nastavení od 8.45 do 18:01, kromě doby od 12:30 do 13:00, kdy přístroj nebyl pod dozorem a došlo k přerušení měření.



Obr. 13: Umístění sondy v hydrátoru a spektrometru Antaris MX

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Experimentální část práce byla provedena z větší části ve vápence Carmeuse v Mokré, další měření probíhalo v laboratoři Mendlovy univerzity v Brně a v laboratoři FCH VUT v Brně. Pro firmu CARMEUS CZECH REPUBLIC s.r.o., Mokrá byla vypracována technická zpráva [13].

4.1. Stanovení vlhkosti vápenného hydrátu gravimetricky

V tabulce č. 1 jsou zaznamenány hodnoty vlhkosti vápenného hydrátu, které byly naměřeny v dnech 30. 11. 2009 a 1. 12. 2009 na analyzátoru vlhkosti HR83. Odebrané vzorky byly měřeny 2krát až 3krát. Pro srovnání byly proměřeny některé vzorky na analyzátor vlhkosti MA 30, který je používán v laboratoři vápenky Carmeus v Mokré pro stanovení vlhkosti vápenného hydrátu. Naměřené hodnoty jsou zaznamenány v tabulce č. 2.

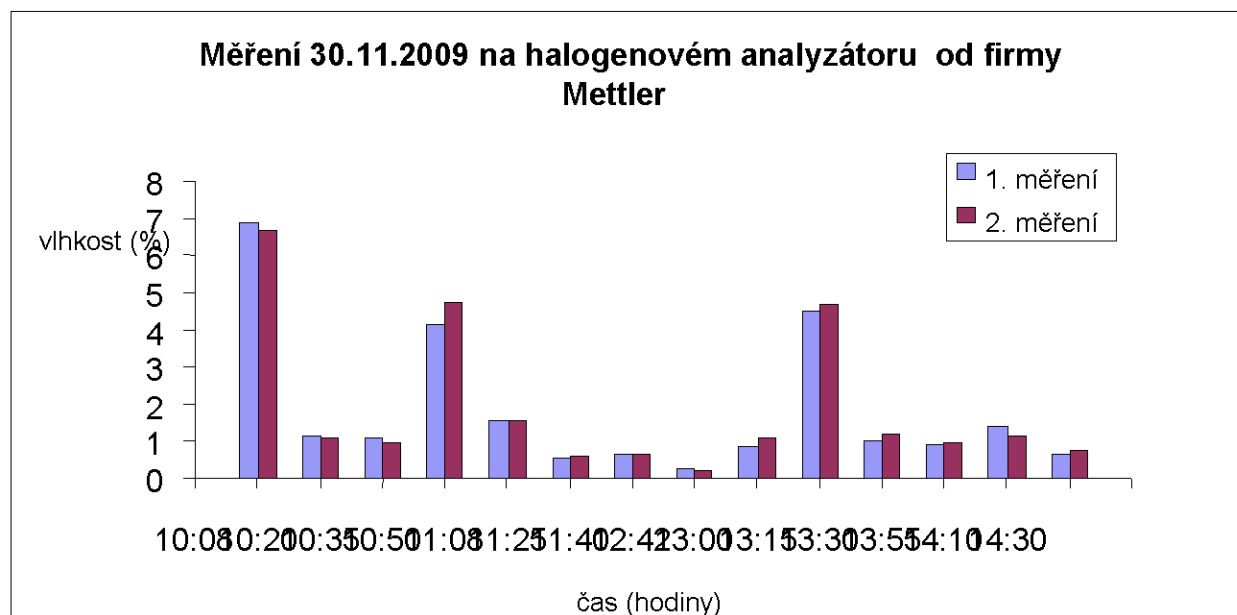
Tabulka 1: Stanovení vlhkosti (%MC) vápenného hydrátu na termováhách Mettler

30. 11. 2009				1. 12. 2009				
vzorek	čas odběru	1. měření (%MC)	2. měření (%MC)	vzorek	čas odběru	1. měření (%MC)	2. měření (%MC)	3. měření (%MC)
1	10:08	6,856	6,645	15	8:45	0,634	0,646	0,756
2	10:20	1,144	1,072	16	9:00	0,806	0,987	0,983
3	10:35	1,078	0,985	17	9:55	0,541	0,568	0,639
4	10:50	4,124	4,708	18	10:10	0,354	0,58	0,593
5	11:08	1,56	1,576	19	10:30	0,263	0,401	0,36
6	11:25	0,554	0,584	20	10:45	0,249	0,355	0,401
7	11:40	0,644	0,644	21	11:00	0,226	0,421	0,36
8	12:42	0,246	0,201	22	11:15	0,315	0,43	0,392
9	13:00	0,844	1,074	23	11:30	0,66	0,922	0,846
10	13:15	4,532	4,66	24	11:45	0,306	0,338	0,426
11	13:30	1,01	1,157	25	12:07	11,895	2,243	1,887
12	13:55	0,93	0,956	26	12:23	0,322	0,366	0,471
13	14:10	1,381	1,148	27	12:46	4,955	5,344	5,637
14	14:30	0,668	0,742	28	13:03	2,921	2,923	3,44
				29	13:18	0,497	0,453	0,501
				30	13:31	0,559	0,565	0,608
				31	13:57	0,587	0,594	0,686
				32	14:15	0,568	0,59	0,658
				33	14:45	0,688	0,669	0,671
				34	15:15	0,475	0,55	0,629
				35	15:45	0,647	0,554	0,648
				36	16:12	0,574	0,594	0,678
				37	16:54	0,512	0,606	0,699
				38	17:15	0,729	0,739	0,637
				39	17:40	0,589	0,667	0,682

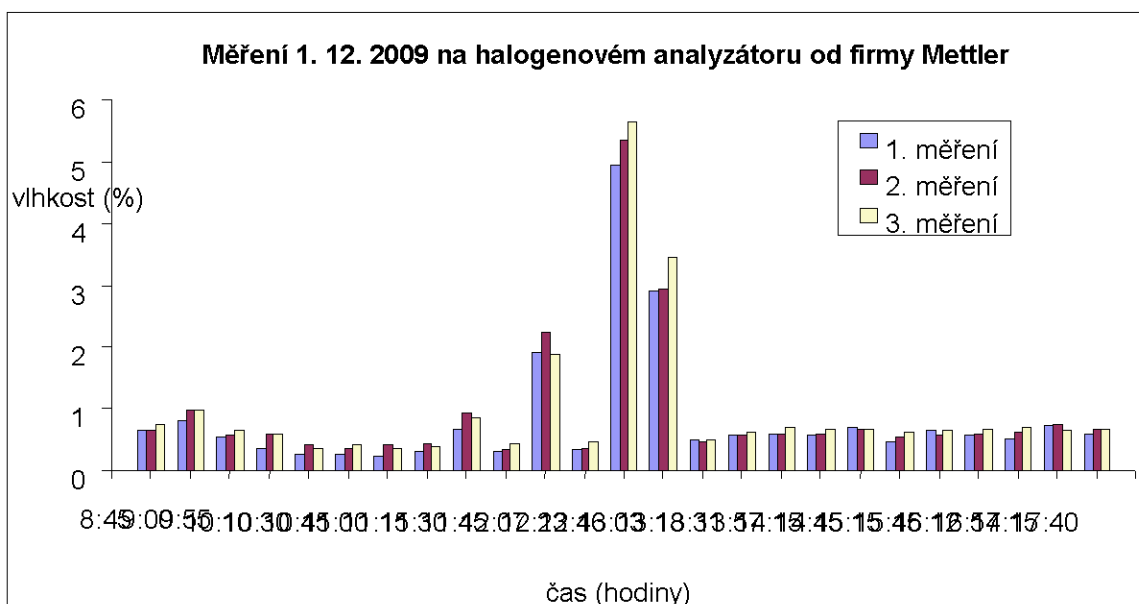
Tabulka 2: Stanovení vlhkosti (%MC) vápenného hydrátu na vahách Sartorius

termováhky Sartorius		
vzorek	čas	měření
1	10:08	7,03
5	11:08	1,61
10	13:10	4,33
14	14:30	0,87
15	8:45	0,76
19	10:30	0,61
24	11:45	0,36
29	13:18	0,45
34	15:15	0,55
36	16:12	0,56

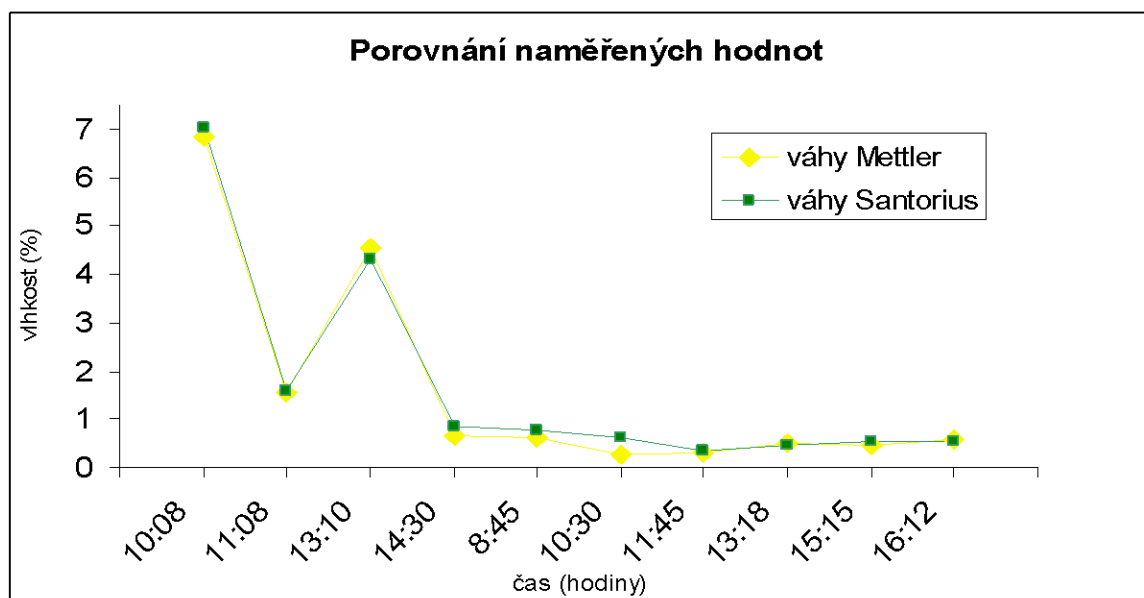
Hodnoty z měření na termováhách Mettler jsou dále zpracovány do grafů (obr. 14 a obr. 15), kde můžeme vidět rozdíly mezi jednotlivými měřeními. Dále byl vytvořen graf (obr. 16), kde lze porovnávat rozdíly naměřených obsahu vlhkosti na termováhách Mettrel a Santorius.



Obr. 14: Rozdíly při opakování měření 30. 11. 2009



Obr. 15: Rozdíly při opakování měření 1. 12. 2009



Obr. 16: Rozdíly vlhkosti u vzoru stanovených analyzátorů Mettler a Santorius

Tři vzorky naměřené na termováhách Mettler s různou výší obsahu vlhkosti byly proměřeny 10krát (tab. 3). Nelze totiž předpokládat, že vlhkost vápenného hydrátu bude ve všech místech stejná. Proto byla změřena vlhkost několikrát a spočítána průměrná hodnota, směrodatná odchylka a relativní chyba měření.

Výsledky měření potom píšeme ve tvaru

$$x_{21} = (0,405 \pm 0,076) \%MC \Delta x = 14,814$$

$$x_{28} = (3,227 \pm 0,185) \%MC \Delta x = 3,099$$

$$x_{34} = (0,620 \pm 0,060) \%MC \Delta x = 6,452$$

Tabulka 3: Opakované stanovení vlhkosti

Termováhy Mettler			
měření	vzorek 21	vzorek 28	vzorek 34
1	0,226	2,921	0,475
2	0,421	2,923	0,55
3	0,36	3,44	0,629
4	0,346	3,362	0,658
5	0,42	3,316	0,642
6	0,43	3,336	0,638
7	0,452	3,351	0,664
8	0,472	3,243	0,656
9	0,472	3,291	0,651
10	0,451	3,091	0,641

Výpočet průměrné hodnoty, směrodatné odchylky a relativní chyby měření vzorku 21:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i$$

$$\bar{x} = \frac{0,226 + 0,421 + 0,36 + 0,346 + 0,42 + 0,43 + 0,452 + 0,472 + 0,472 + 0,451}{10}$$

$$\bar{x} = 0,405 \%MC$$

$$s_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

$$= \sqrt{\frac{[(-0,179)^2 + (0,016)^2 + (-0,045)^2 + (-0,059)^2 + (0,015)^2 + (0,025)^2 + (0,047)^2 + (0,067)^2 + (0,067)^2 + (0,046)^2]}{9}}$$

$$s_x = 0,076 \%MC$$

$$\delta x = \frac{\Delta x}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

$$\Delta x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|$$

$$\Delta x = \frac{1}{10} \cdot |(0,179) + (0,016) + (0,045) + (0,059) + (0,015) + (0,025) + (0,047) + (0,067) + (0,067) + (0,046)|$$

$$\Delta x = 0,06$$

$$\delta x = \frac{0,06}{0,405} \cdot 100\%$$

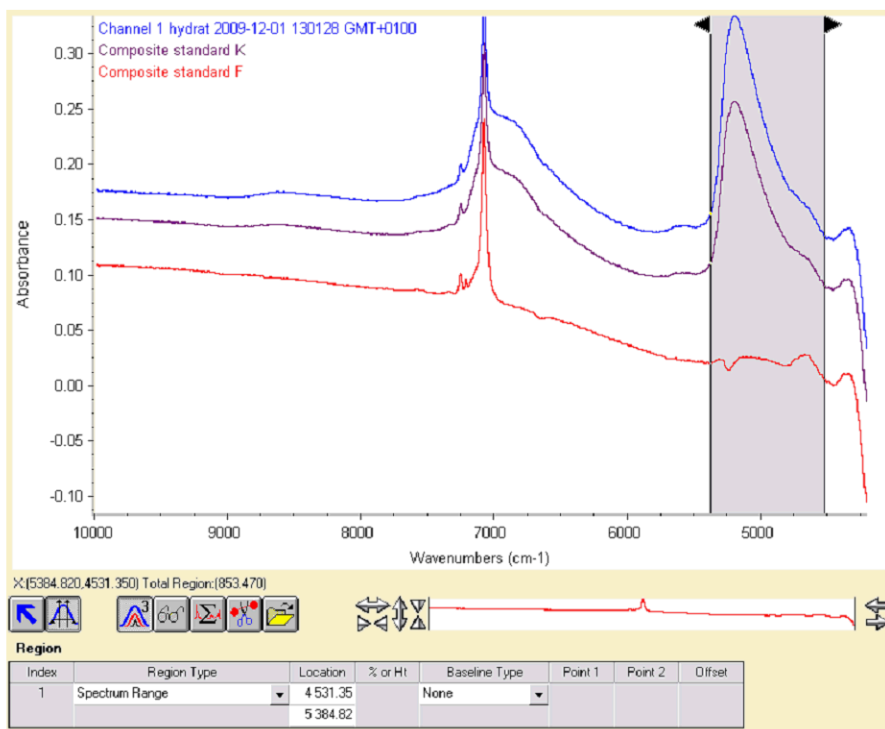
$$\delta x = 14,814$$

4.2. Stanovení vlhkosti vápenného hydrátu pomocí IČ spektroskopie

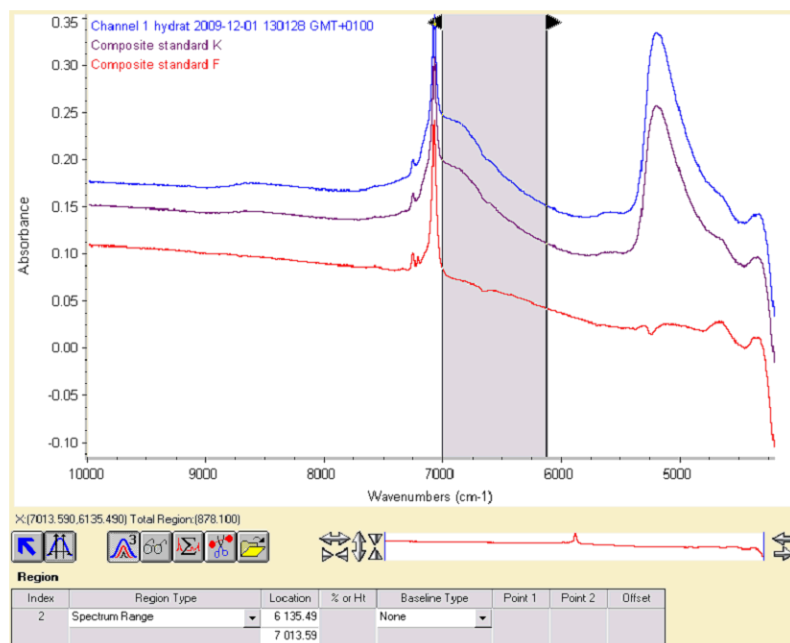
4.2.1. Kalibrace

Kalibrace je pojem používaný k popsání postupu konverze informací o NIR absorpci do hodnot laboratorní referenční metody. Přesnost této konverze se posuzuje na základě směrodatné odchylky kalibrace (SEC) a směrodatné odchylky predikce (SEP) [14].

Kalibrační model byl vytvořen na základě porovnání naměřeného spektra s hodnotami naměřenými na termováhách. Kalibrace byla vytvořena v programu TQ Analyst za použití matematického algoritmu PLS (metoda částečných nejmenších čtverců). Tato metoda umožňuje stanovení i v případech, kdy by bylo stanovení metodou klasickou velmi obtížné či nemožné. Jedná se zejména o směsi látek, jejichž spektrální pásy se překrývají a nelze tak vybrat oblast selektivní absorpce každé složky. Spolehlivost a zhodnocení výsledků bylo provedeno na základě velikosti průměrné chyby kalibrace (RMSEC) a průměrné chyby krosvalidace. Ideální hodnota obou odchylek je hodnota blízká se k nule. Modely kalibrace pracují se spektry takovými, jak byly naměřeny (rozsah 10000 – 4200 cm^{-1} , rozlišení 8 cm^{-1}). Nebylo použito žádné vyhlazování ani jejich derivace. Spektra obsahují dvě oblasti, kde je již na první pohled viditelná závislost mezi obsahem vlhkosti a intenzitou spektrálního pásu. Tyto oblasti byly použity pro kalibrace. Na obrázcích č. 17 a č. 18 jsou vidět tři spektra – s nejnižší a nejvyšší zadanou vlhkostí a jedno s vlhkostí okolo průměru nejvyšší a nejnižší hodnoty. Šedý pruh představuje použitý region spektra pro výpočet kalibrace.



Obr. 17: Části spekter použitých na kalibraci



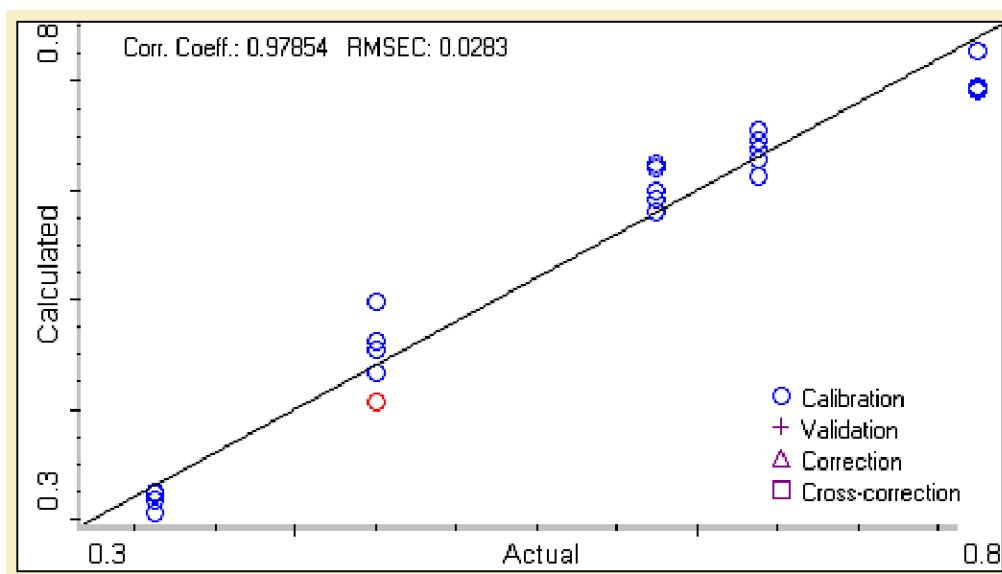
Obr. 18: Části spekter použitých na kalibraci

Antaris II FT-NIR analyzer

Při zkušebním měření vlhkosti vápenného hydrátu na přístroji Antaris II FT-NIR analyzer byla vytvořena tabulka vypočtených hodnot vlhkosti pomocí IČ spektroskopie a zadaných hodnot, které byly stanoveny gravimetricky v laboratoři vápenky Carmeus. Příklad takto vyhodnocených dat je v tabulce č. 4 a kalibračním grafu (obr. 19).

Tabulka 4: Kalibrace

Datum a čas odebrání vzorku	Čas měření IČ spektra	Zadána	Vypočteny z IČ spektra	Rozdíl
18. 9. 2009 16:00	11:41:36	0,44	0,41	-0,03
18. 9. 2009 16:00	11:42:11	0,44	0,43	-0,01
18. 9. 2009 16:00	11:42:49	0,44	0,50	0,06
18. 9. 2009 16:00	11:43:31	0,44	0,45	0,01
18. 9. 2009 16:00	11:44:07	0,44	0,46	0,02
18. 9. 2009 20:00	11:48:59	0,33	0,32	-0,01
18. 9. 2009 20:00	11:49:34	0,33	0,32	-0,01
18. 9. 2009 20:00	11:50:16	0,33	0,30	-0,03
18. 9. 2009 20:00	11:50:56	0,33	0,33	0,00
19. 9. 2009 04:00	12:01:12	0,58	0,59	0,01
19. 9. 2009 04:00	12:01:50	0,58	0,58	0,00
19. 9. 2009 04:00	12:02:27	0,58	0,60	0,02
19. 9. 2009 04:00	12:03:03	0,58	0,63	0,05
19. 9. 2009 04:00	12:03:38	0,58	0,62	0,04
19. 9. 2009 12:00	11:30:35	0,63	0,61	-0,02
19. 9. 2009 12:00	11:31:13	0,63	0,63	0,00
19. 9. 2009 12:00	11:31:58	0,63	0,65	0,02
19. 9. 2009 12:00	11:32:38	0,63	0,65	0,02
19. 9. 2009 12:00	11:33:15	0,63	0,64	0,01
19. 9. 2009 20:00	12:08:02	0,74	0,73	-0,01
19. 9. 2009 20:00	12:08:41	0,74	0,69	-0,05
19. 9. 2009 20:00	12:09:56	0,74	0,69	-0,05
19. 9. 2009 20:00	12:10:33	0,74	0,69	-0,05



Obr. 19: Kalibrační graf

Z grafu je patrné, že rozptyl naměřený spekter jednotlivých vzorků je malý, takže lze říci, že vzorky jsou homogenní. Průměrná chyba kalibrace je 0,028 a průměrná chyba krosvalidace je 0,055, určitě by se ale zlepšily přidáním standardů v rozmezí hodnot 0,33 – 0,44%, a hlavně 0,44 – 0,58%.

Antaris MX FT-NIR spektrometr s difuzně reflexní sondou Series 400

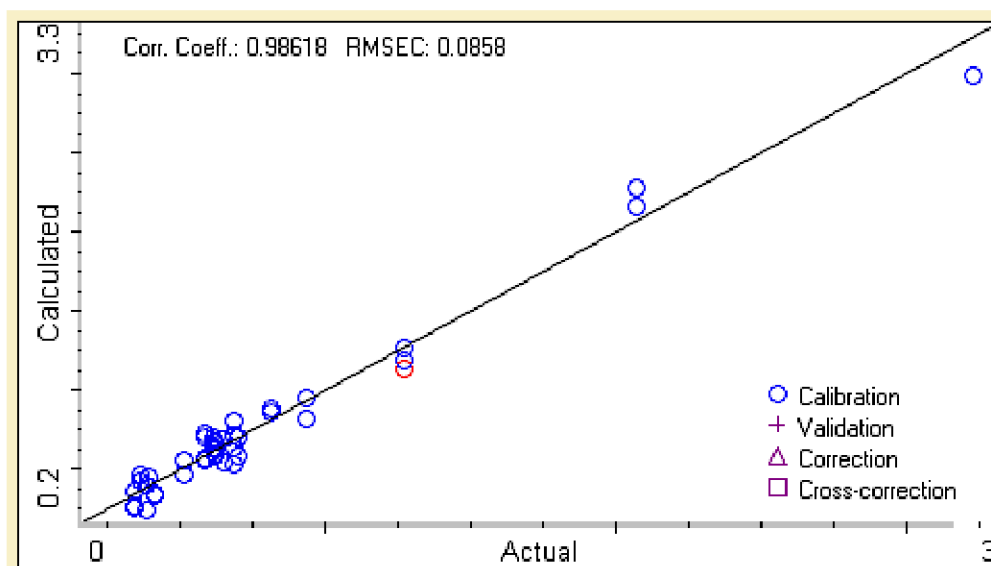
Po předchozích laboratorních zkouškách a stanovení kalibrace proběhlo provozní měření. Na základě naměřených spekter a odebraných vzorků, u kterých byla stanovena vlhkost termováhami Metler, byly vypracovány kalibrace.

Do kalibrace byly brány průměrné vlhkosti stanovené pro jednotlivé vzorky termováhami (kromě vzorku 25, kde bylo první stanovení vlhkosti velice odlehlé, a proto bylo průměrováno 2. a 3. stanovení). V kalibraci jsou použita až data ze vzorků po 30. 11. 14:00 – předešlé vzorky byly bohužel odebrány do mokrých vzorkovnic. Dále bohužel unikla cenná spektra z 1. 12. od 12:30 do 13:00, kdy byla výroba nestabilní. Příklad v té době nebyl pod dozorem a došlo k přerušení měření. Dále je nutno vzít v úvahu, že nebylo technicky možné odebrat přesně ten vzorek hydrátu, který byl přístrojem měřen. Odběrové místo bylo umístěno až za měřicím místem, materiál tam tedy došel vždy s určitým zpožděním a byl promísen s hydrátem souběžně postupujícím v chladícím šneku. Proto byly pro každý čas odběru vloženy do kalibrace 2 spektra naměřená těsně před časem odběru vzorku a předpokládalo se, že obsah vlhkosti v hydrátu byl pro obě spektra během času měření stejný.

V tabulce č. 5 jsou zaznamenány hodnoty naměřených spekter a odebraných vzorků použitých ke kalibraci. Tyto hodnoty jsou dále zpracovány do grafů (obr. 20). Níže uvedený graf ukazuje, že rozdíl mezi naměřeným spektrem a vzorky naměřenými gravimetricky je větší, než je více patrné v tabulce č. 5. Průměrná chyba kalibrace je 0,086% a průměrná chyba krosvalidace je 0,132%.

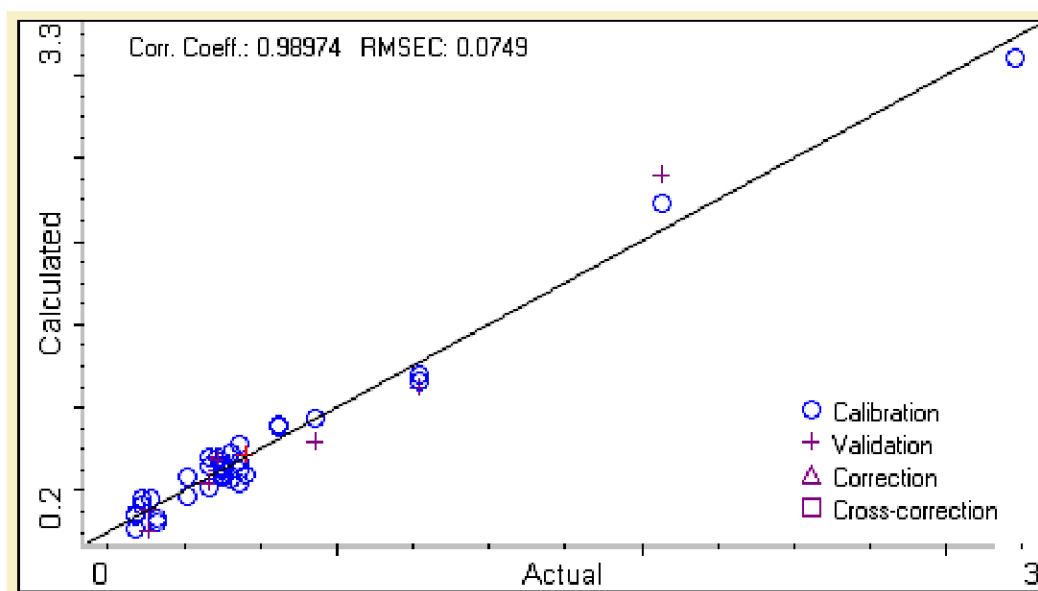
Tabulka 5: Kalibrace

Datum a čas měření IČ spektra	Zadáno	Vypočteno	Rozdíl	Datum a čas měření IČ spektra	Zadáno	Vypočteno	Rozdíl
30.11.2009 14:13:20	1,27	1,14	-0,13	1.12.2009 13:01:28	3,23	2,99	-0,24
1.12.2009 8:46:25	0,68	0,81	0,13	1.12.2009 13:30:55	0,58	0,57	-0,01
1.12.2009 8:50:02	0,68	0,71	0,03	1.12.2009 13:32:59	0,58	0,73	0,15
1.12.2009 8:59:32	0,93	0,82	-0,11	1.12.2009 13:57:38	0,62	0,63	0,01
1.12.2009 9:01:26	0,93	0,95	0,02	1.12.2009 13:59:33	0,62	0,62	0,00
1.12.2009 9:56:32	0,58	0,56	-0,02	1.12.2009 14:13:07	0,61	0,63	0,02
1.12.2009 9:54:37	0,58	0,70	0,12	1.12.2009 14:15:07	0,61	0,70	0,09
1.12.2009 10:09:37	0,51	0,46	-0,05	1.12.2009 14:45:34	0,68	0,63	-0,05
1.12.2009 10:11:32	0,51	0,56	0,05	1.12.2009 14:47:28	0,68	0,53	-0,15
1.12.2009 10:30:47	0,34	0,27	-0,07	1.12.2009 15:14:35	0,62	0,62	0,00
1.12.2009 10:28:44	0,34	0,37	0,03	1.12.2009 15:16:29	0,62	0,68	0,06
1.12.2009 10:44:04	0,34	0,26	-0,08	1.12.2009 15:45:35	0,62	0,59	-0,03
1.12.2009 10:45:58	0,34	0,37	0,03	1.12.2009 15:47:29	0,62	0,60	-0,02
1.12.2009 10:59:32	0,41	0,33	-0,08	1.12.2009 16:12:32	0,62	0,64	0,02
1.12.2009 10:57:37	0,41	0,34	-0,07	1.12.2009 16:14:26	0,62	0,59	-0,03
1.12.2009 11:14:52	0,38	0,41	0,03	1.12.2009 16:54:39	0,61	0,64	0,03
1.12.2009 11:16:45	0,38	0,24	-0,14	1.12.2009 16:52:46	0,61	0,67	0,06
1.12.2009 11:30:02	0,81	0,88	0,07	1.12.2009 17:13:47	0,70	0,58	-0,12
1.12.2009 11:31:56	0,81	0,86	0,05	1.12.2009 17:15:41	0,70	0,70	0,00
1.12.2009 11:45:25	0,36	0,47	0,11	1.12.2009 17:38:40	0,65	0,55	-0,10
1.12.2009 11:47:23	0,36	0,43	0,07	1.12.2009 17:40:34	0,65	0,69	0,04
1.12.2009 12:06:33	2,07	2,27	0,20	30.11.2009 14:11:26	1,27	1,26	-0,01
1.12.2009 12:08:42	2,07	2,16	0,09	30.11.2009 14:09:32	1,27	1,19	-0,08
1.12.2009 12:25:47	0,39	0,45	0,06				

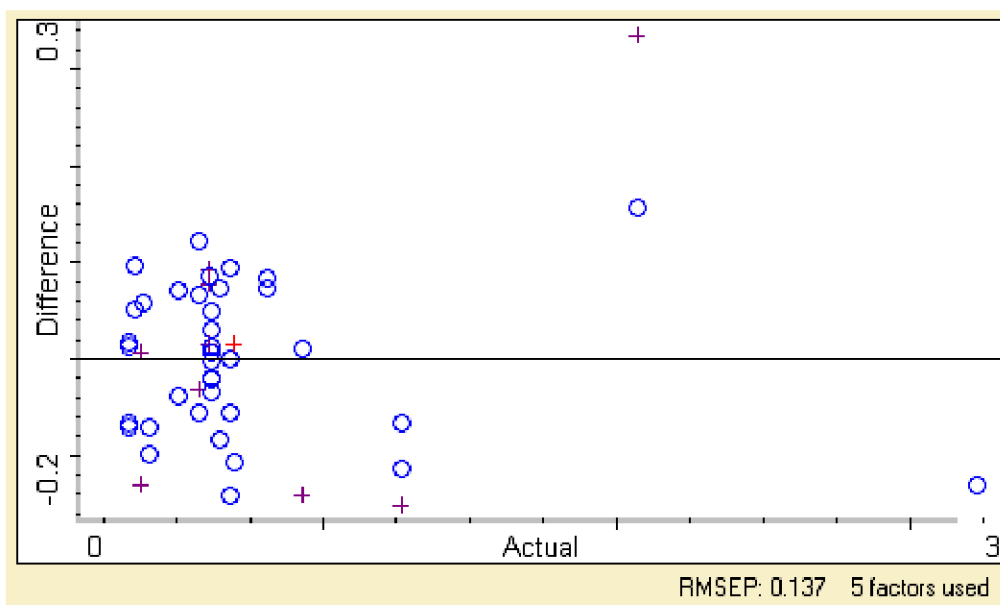


Obr. 20: Kalibrační graf

Následně byla provedena validace metody z dat v tabulce č. 5. Softwarem byly náhodně vybrány ze souborů kalibračních standardů standardy validační (ty při validaci nejsou použity pro výpočet kalibrace). Soubor byl dále ručně editován tak, aby se nestalo, že pro určitou hodnotu vlhkosti v hydrátu budou všechny standardy pouze validační a žádný kalibrační. Validačních standardů pak bylo 10, kalibračních 37. Z vybraných dat byl zpracován validační graf (obr. 21), kde průměrná chyba kalibrace (RMSEC) je 0,075%, průměrná chyba krosvalidace 0,131%. Z obrázku č. 22 byla zjištěna nejdůležitější hodnota, a to průměrná chyba predikce (RMSEP) vypočtená z validačních standardů. Její hodnota je jen 0,137%, a to potvrzuje funkčnost vypracovaného modelu.



Obr. 21: Validační graf



Obr. 22: Validační graf

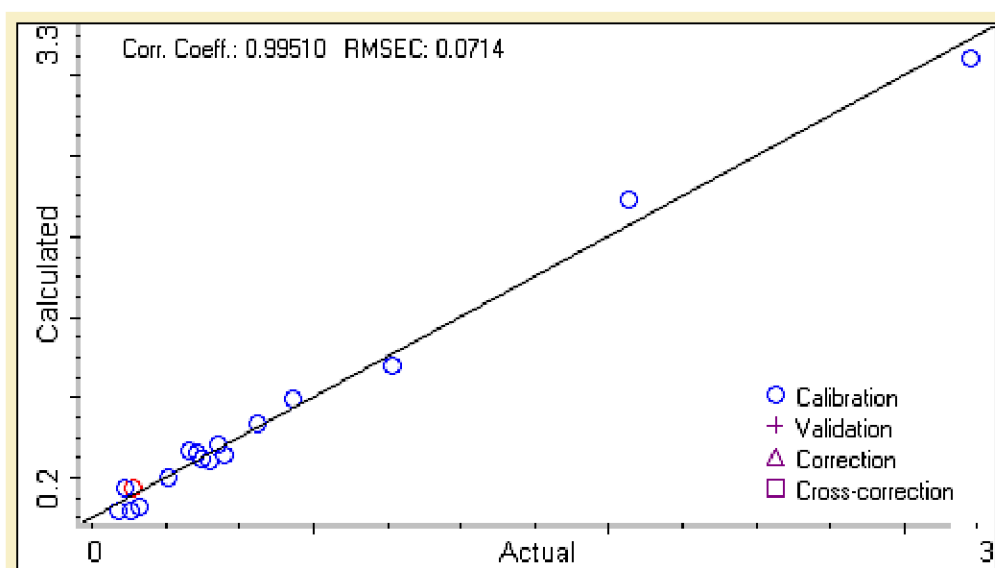
Jelikož software TQ Analyst pro zpracovávání kalibrací umožňuje vytvoření průměrných kalibračních standardů z takových jednotlivých kalibračních standardů, které mají stejnou hodnotu stanovené veličiny (v našem případě vlhkosti), byla vytvořena tabulka č. 6. Pro vytvoření této kalibrace s sdruženými standardy se vyšlo s předcházející kalibrace, tedy z dat v tabulce č. 5. U těchto dat bylo provedeno automatizované sdružení standardů a pro jednotlivé standardy, ze kterých byly sdružené standardy vytvořeny, se nastavilo použití *ignore* (nebyly již brány do úvahy). Do kalibrace bylo nyní vzato 17 standardů, 2 jednotlivé a 15 sdružených. Čtyři standardy byly ignorovány kvůli odlehlosti spektra nebo stanovené hodnoty. Výsledkem byl kalibrační graf (obr. 23), kde průměrná chyba kalibrace (RMSEC) je 0,071%, průměrná chyba krosvalidace 0,163%.

Tento postup se doporučuje tehdy, je-li takových standardů v rozsahu kalibrační křivky více a pokud kalibrace má postihnout především převládající spektrální vlastnosti standardů (průměrováním se sníží vliv odlehlých spekter). Pro naši kalibraci je tedy tento postup vhodný, už vzhledem ke zmiňované nejistotě vztahu mezi změřeným vzorkem a odebraným a stanoveným vzorkem.

Tabulka 6: Kalibrace

Datum a čas měření IČ spektra	Zadáno	Vypočteno	Rozdíl
1. 12.2009 12:25:47	0,39	0,43	0,04
1. 12.2009 13:01	3,23	3,11	-0,12
standard A	1,27	1,20	-0,07
standard B	0,68	0,71	0,03
standard C	0,93	0,99	0,06
standard D	0,58	0,66	0,08
standard E	0,51	0,51	0,00
standard F	0,34	0,29	-0,05
standard G	0,41	0,32	-0,09
standard H	0,38	0,3	-0,08

Datum a čas měření IČ spektra	Zadáno	Vypočteno	Rozdíl
standard I	0,81	0,83	0,02
standard J	0,36	0,44	0,08
standard K	2,07	2,22	0,15
standard L	0,62	0,62	0,00
standard M	0,61	0,65	0,04
standard N	0,7	0,65	-0,05
standard O	0,65	0,6	-0,05



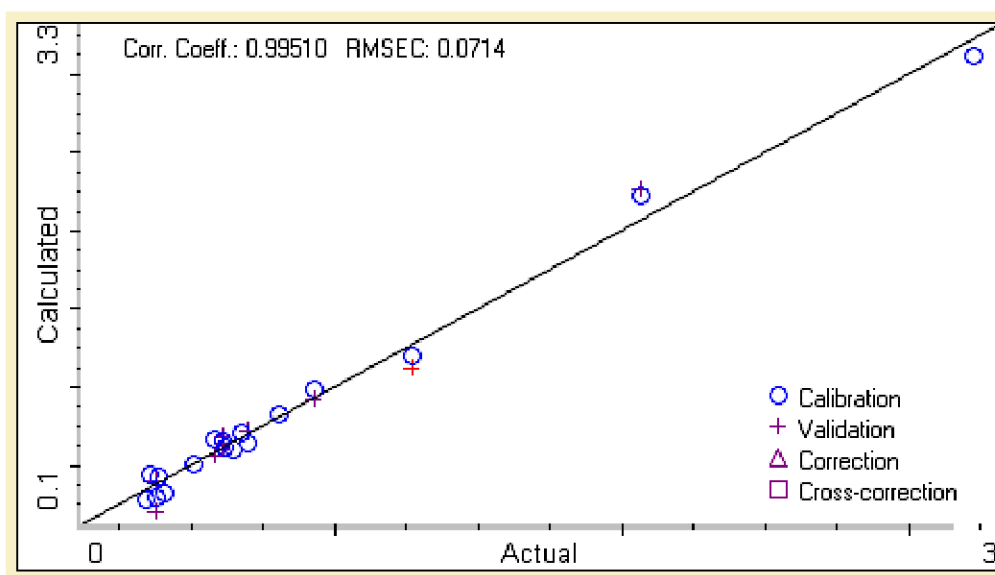
Obr. 23: Kalibrační graf

Finální kalibrace pro Antaris MX, byla vytvořena z 10 validačních standardů náhodně vybraných a z 15 sdružených standardů, které byly vytvořeny u metody předcházející. Z tabulky č. 7 byly vytvořeny grafy č. 24 a č. 25, kde průměrná chyba kalibrace (RMSEC) je 0,071%, průměrná chyba krosvalidace je 0,163%. Nejdůležitější hodnota průměrná chyba predikce (RMSEP) vypočtená z validačních standardů, je jen 0,101%. Chyba predikce je tedy o 0.36% nižší než u kalibrace vytvořené na základě jednotlivých standardů! Sdružení standardů tedy bylo oprávněné.

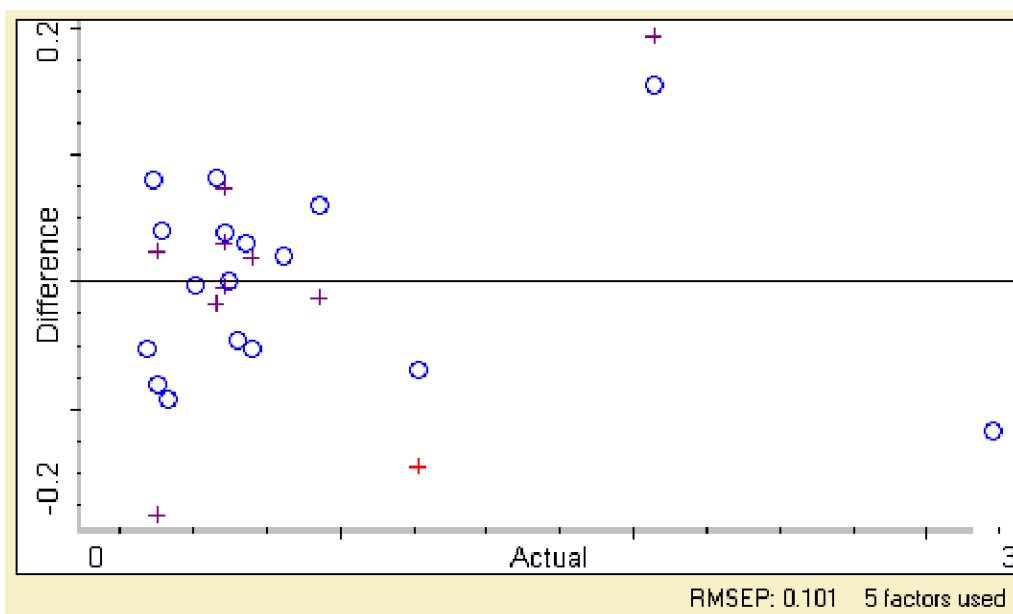
Tabulka 7: Kalibrace

Datum a čas měření IČ spektra	Zadáno	Vypočteno	Rozdíl
30.11.2009 14:13:20	1,27	1,12	0,00
1.12.2009 8:59:32	0,93	0,92	-0,01
1.12.2009 11:14:52	0,38	0,4	0,02
1.12.2009 11:16:45	0,38	0,2	-0,18
1.12.2009 12:06:33	2,07	2,26	0,19
1.12.2009 12:25:47	0,39	0,43	0,04
1.12.2009 13:01:28	3,23	3,11	-0,12
1.12.2009 13:30:55	0,58	0,56	-0,02

Datum a čas měření IČ spektra	Zadáno	Vypočteno	Rozdíl
1.12.2009 14:13:07	0,61	0,64	0,03
1.12.2009 14:15:07	0,61	0,68	0,07
1.12.2009 16:54:39	0,61	0,61	0,00
1.12.2009 17:15:41	0,7	0,72	0,02
standard A	1,27	1,20	-0,07
standard B	0,68	0,71	0,03
standard C	0,93	0,99	0,06
standard D	0,58	0,66	0,08
standard E	0,51	0,51	0,00
standard F	0,34	0,29	-0,05
standard G	0,41	0,32	-0,09
standard H	0,38	0,3	-0,08
standard I	0,81	0,83	0,02
standard J	0,36	0,44	0,08
standard K	2,07	2,22	0,15
standard L	0,62	0,62	0,00
standard M	0,61	0,65	0,04
standard N	0,7	0,65	-0,05
standard O	0,65	0,6	-0,05



Obr. 24: Validační graf

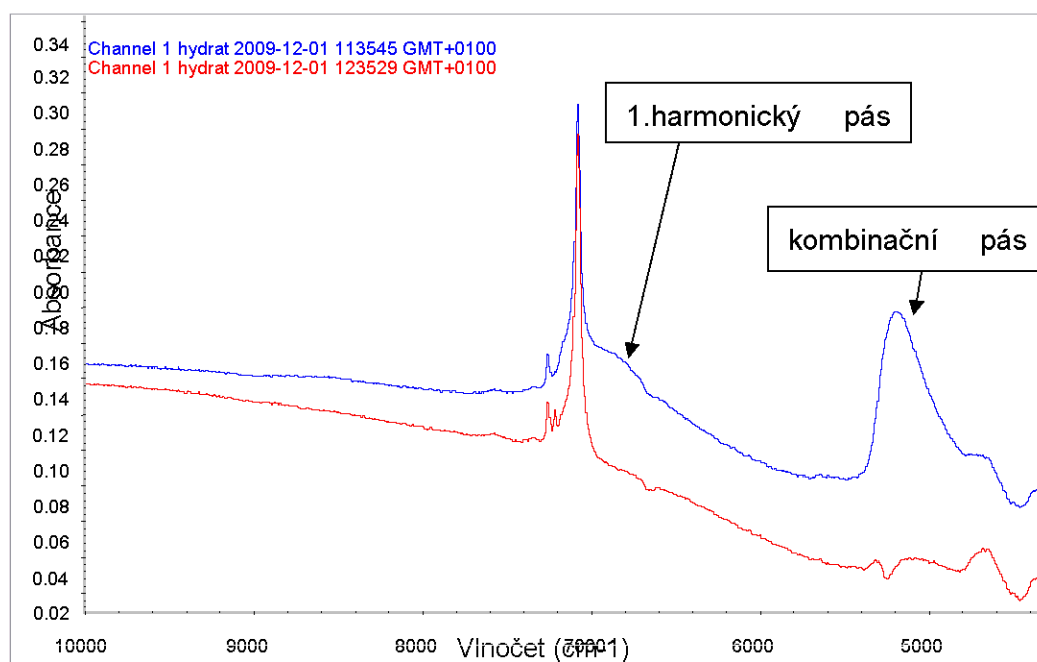


Obr. 25: Validační graf

Finální kalibrace je dostatečně přesná a spolehlivá, je tedy možno počítat s tím, že při případném budoucím použití téhož typu NIR spektrometru a měřicí sondy bude rovnou plně funkční.

4.2.2. Naměřená spektra

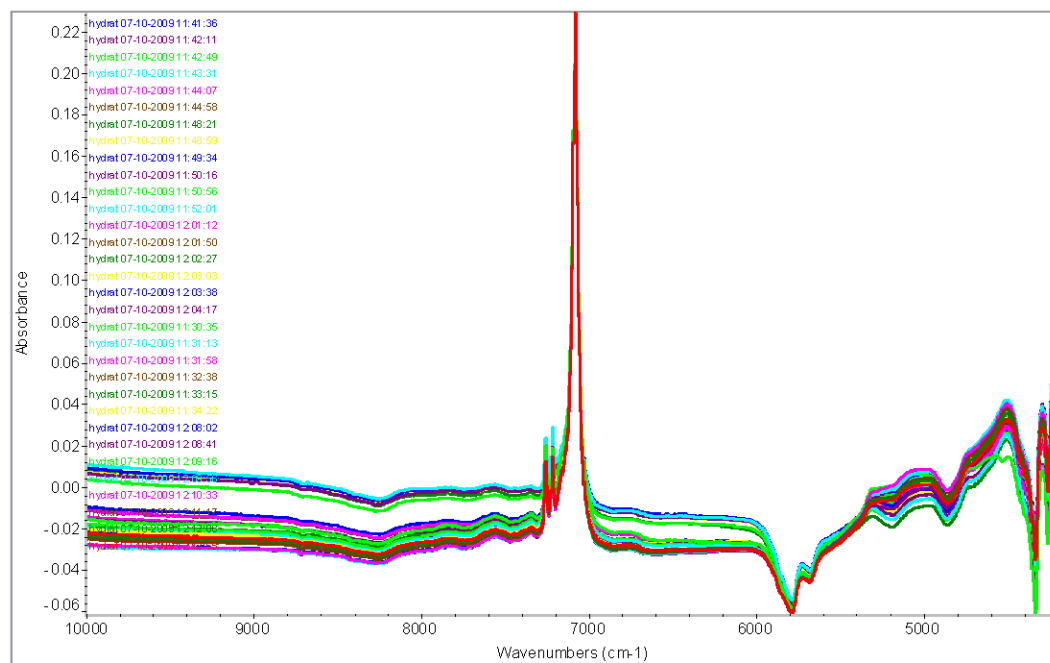
Výsledkem měření bylo IČ spektrum, z kterého bylo pomocí programu TQ Analyst vypočítán obsah vlhkosti ve vápenném hydrátu. Ve spektru můžeme nalézt dva pásy vody, a to kombinací v oblasti $4800 - 5300 \text{ cm}^{-1}$ a harmonický v oblasti $6600 - 6900 \text{ cm}^{-1}$ (obr. 26).



Obr. 26: Porovnání NIR spekter vápenného hydrátu

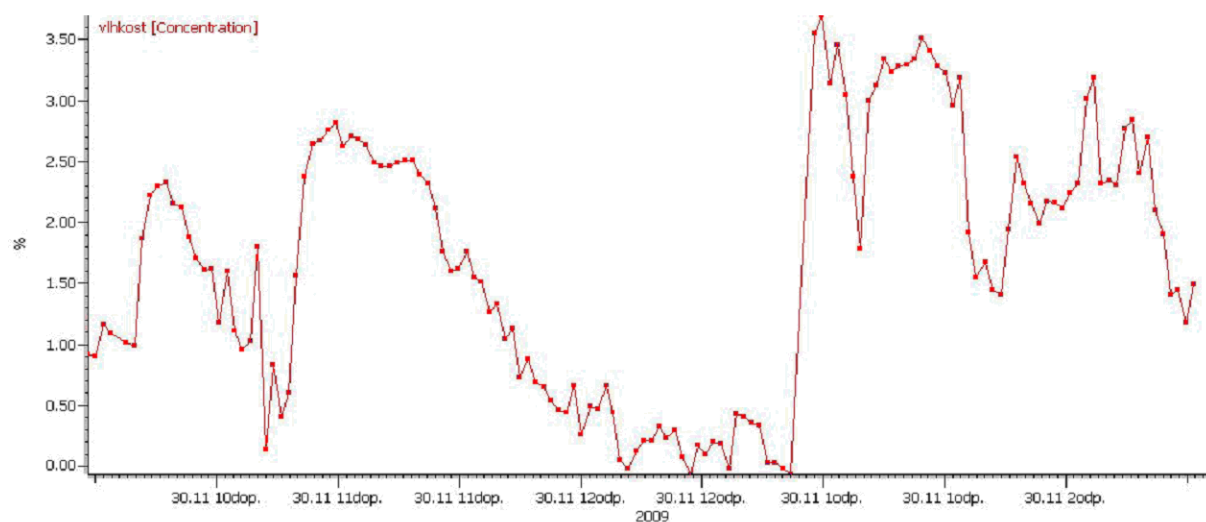
Na obr. 26 jsou dvě spektra, modré spektrum naznačuje vysokou vlhkosti a červené spektrum, u nějž chybí harmonický a kombinační pás vody, což naznačuje nízký obsah vlhkosti.

Zkušební měření probíhalo na přístroji Antaris II FT-NIR analyzer, výsledná spektra můžeme vidět na obr. 27, obsah vlhkosti je zaznamenán v tabulce č. 4.

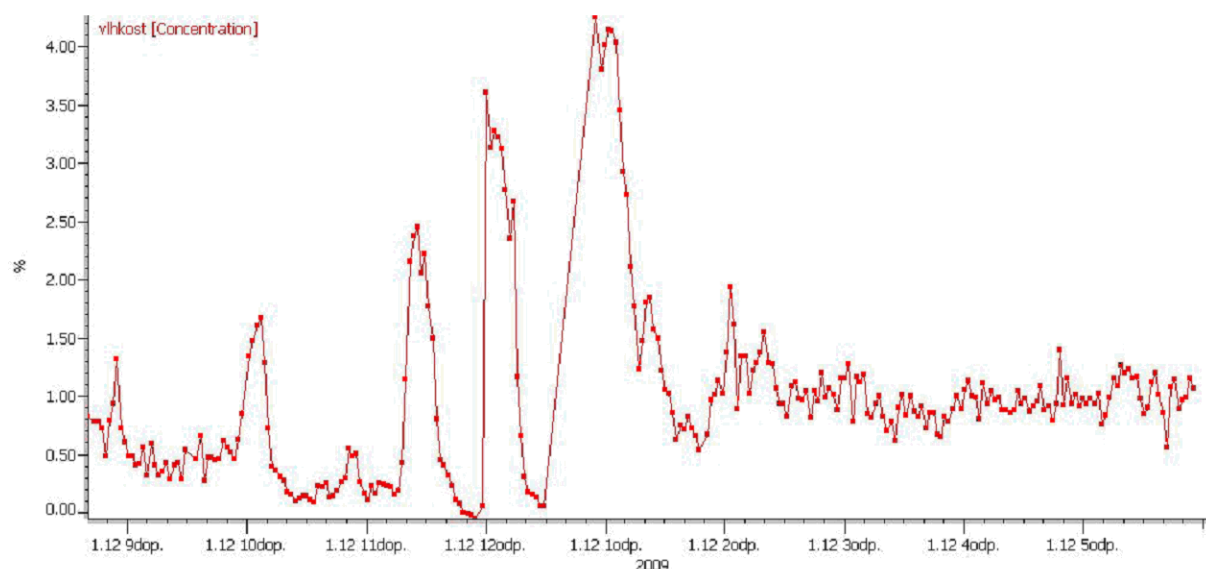


Obr. 27: Spektra naměřená na Antaris II FT-NIR analyzer

U naměřených spekter z online provozního měření, které probíhalo na spektrometru Antaris MX FT-NIR s difúzně reflexní sondou Series 400, byla pomocí programu TQ Analyst stanovena hodnota vlhkosti, která byla vynesena do grafu (obr. 28 a obr. 29).

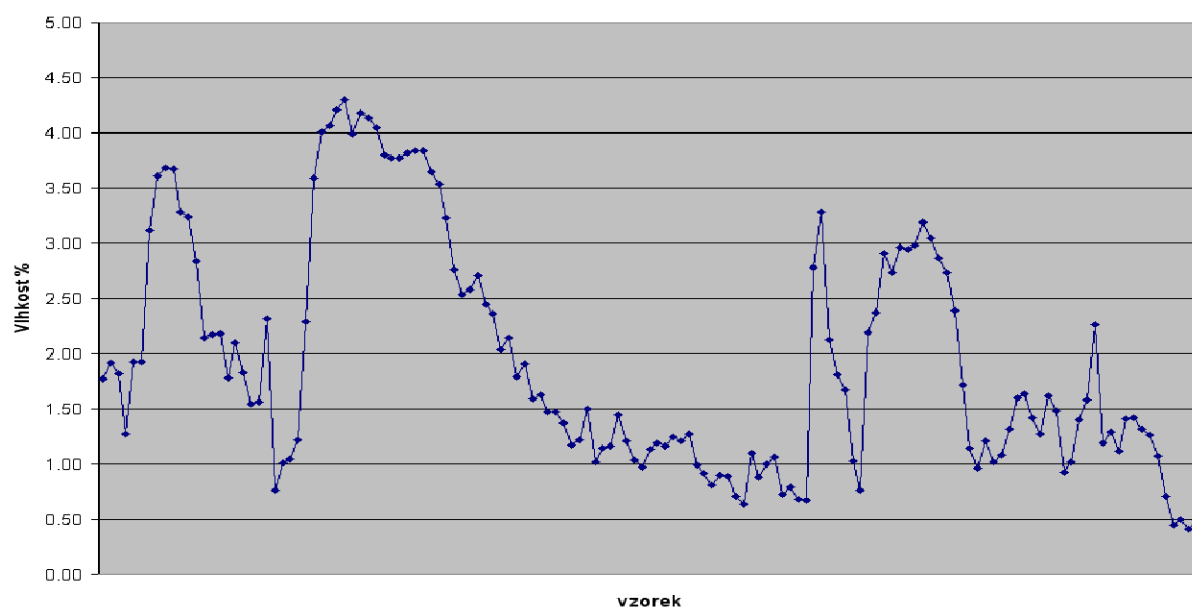


Obr. 28: Graf obsahu vlhkosti vápenného hydrátu měřeného 30.11.2009

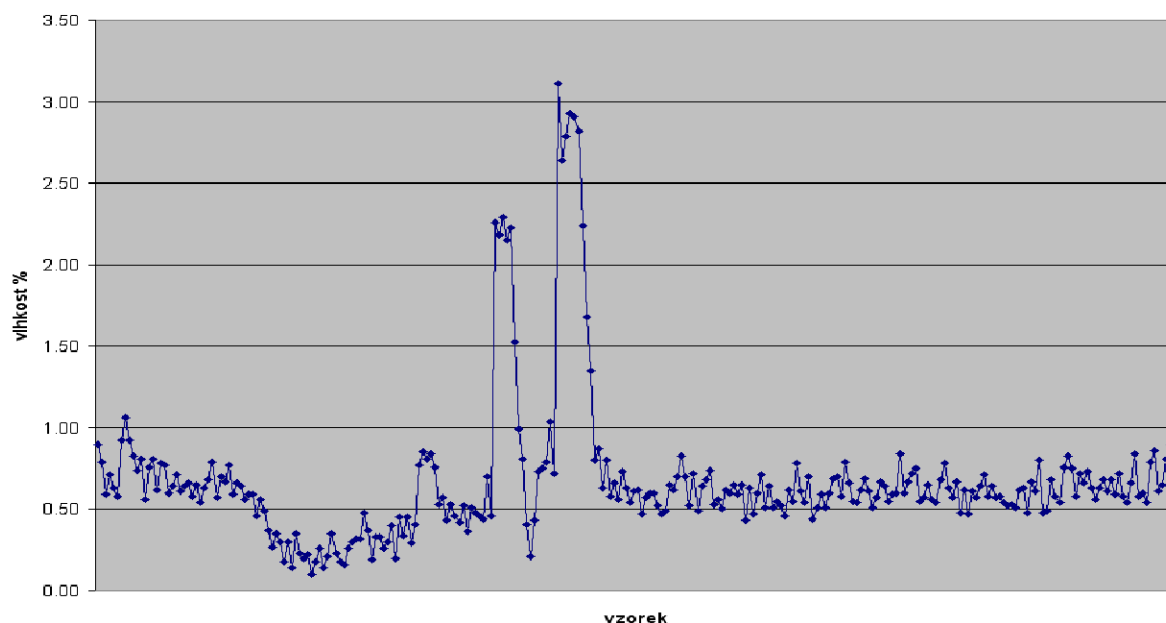


Obr. 29: Graf obsahu vlhkosti vápenného hydrátu měřeného 1.12.2009

Z obou záznamu z počítače spektrometru je patrné, že obsah vlhkosti vápenného hydrátu je při najíždění výroby nestabilní, hlavně 30. 11., kdy při oline měření docházelo k problémům s dávkováním vody. Výroba byla odstavená a znovu zahájena a po dalších problémech okolo 14:30 ukončena. Na obrázek 21 jsou zřejmé výkyvy obsahu vlhkosti, ale po ustálení výroby dochází k stabilizaci obsahu vlhkosti vápenného hydrátu. Tyto záznamy spekter byly později vyhodnocené pomocí finální kalibrace a uloženy jako excelové grafy (obr. 30 a obr. 31). Když porovnáme grafy se záznamy spekter z počítače a excelové grafy upřesněné pomocí finální kalibrace, můžeme pozorovat stejné trendy, avšak konkrétní hodnoty jsou trochu jiné. Rozdíly v hodnotách můžeme vidět v tabulce č. 8.

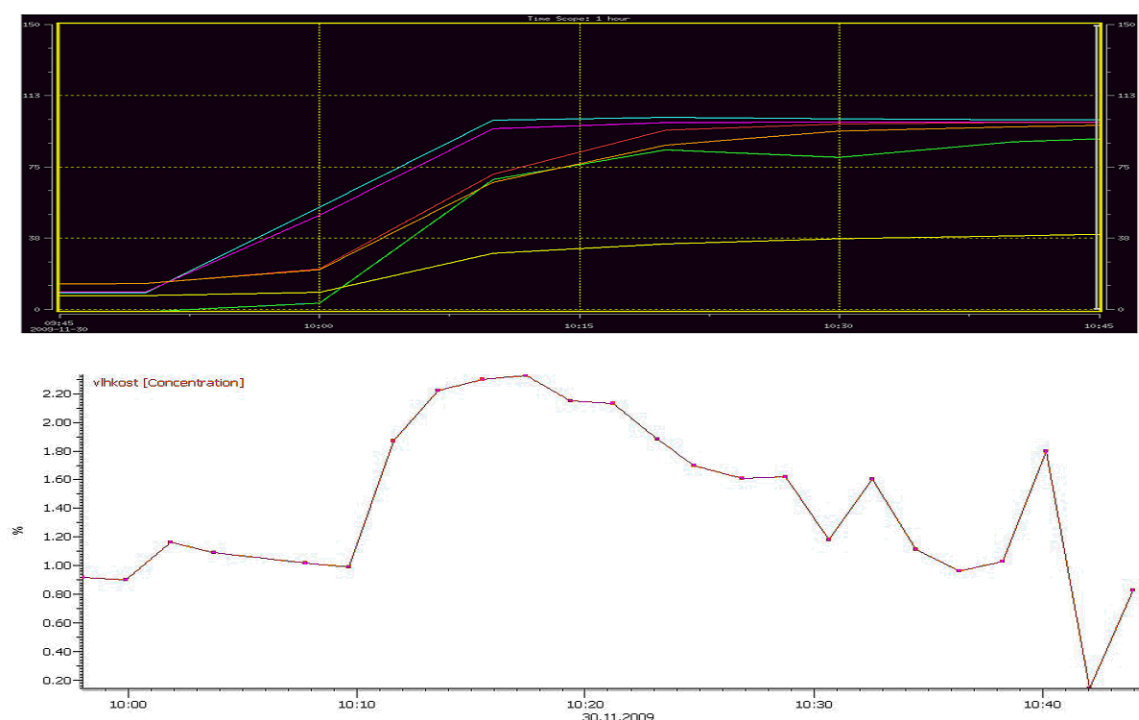


Obr. 30: Graf obsahu vlhkosti z 30. 11. 2009 po finální kalibraci



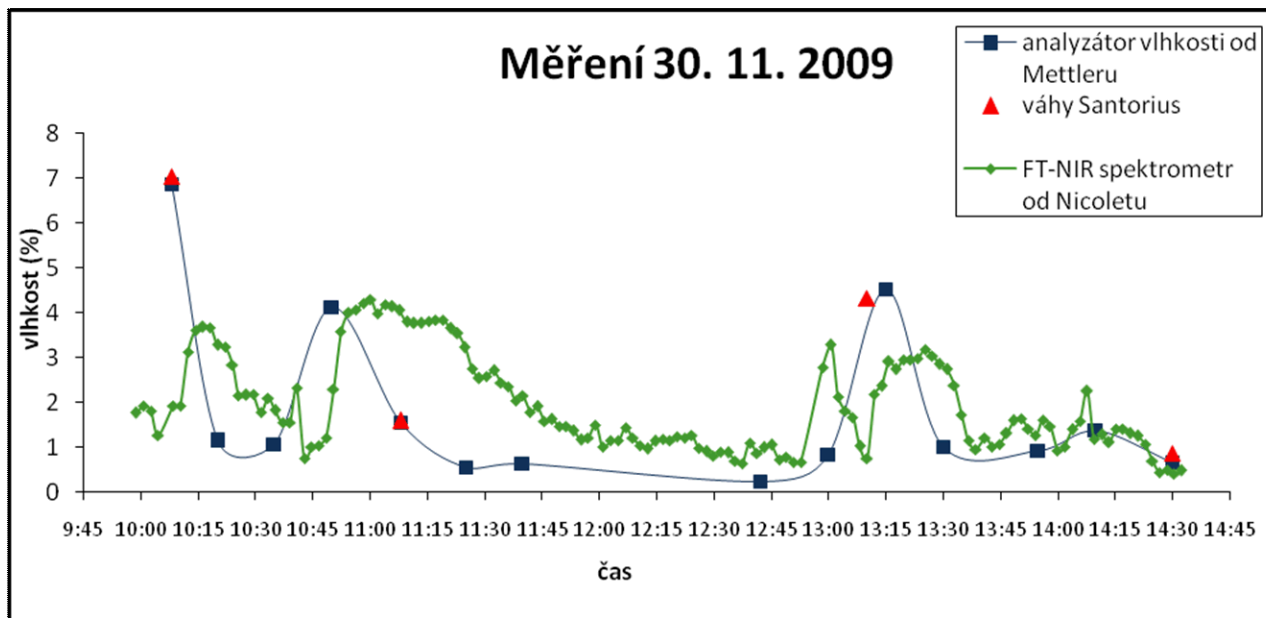
Obr. 31: Graf obsahu vlhkosti z 1. 12. 2009 po finální kalibraci

Důkazem toho, že obsah vlhkosti vápenného hydrátu může být také důležitým parametrem vypovídajícím o průběhu výroby, naznačuje porovnání záznamů z velína se záznamy z počítače spektrometru. U většiny obrázků 32 až 43, které tvoří dva grafy, můžeme pozorovat stejné trendy. Avšak z grafu z velína je patrné, že došlo k ustálení výroby a můžeme pozorovat na grafu z počítače spektrometru výkyvy v obsahu vlhkosti vápenného hydrátu. Je zřejmé, že i přesto že veškeré parametry jsou konstantní, nedochází k výrobě vápenného hydrátu o stejném obsahu vlhkosti. Obrázky 33 až 43 jsou v příloze této práce. Grafy z vlína jsou záznamy teploty v různých místech průběhu hydratace, nejdůležitější je čára žlutá, která udává teplotu ve výpadu, tedy v místě měření.

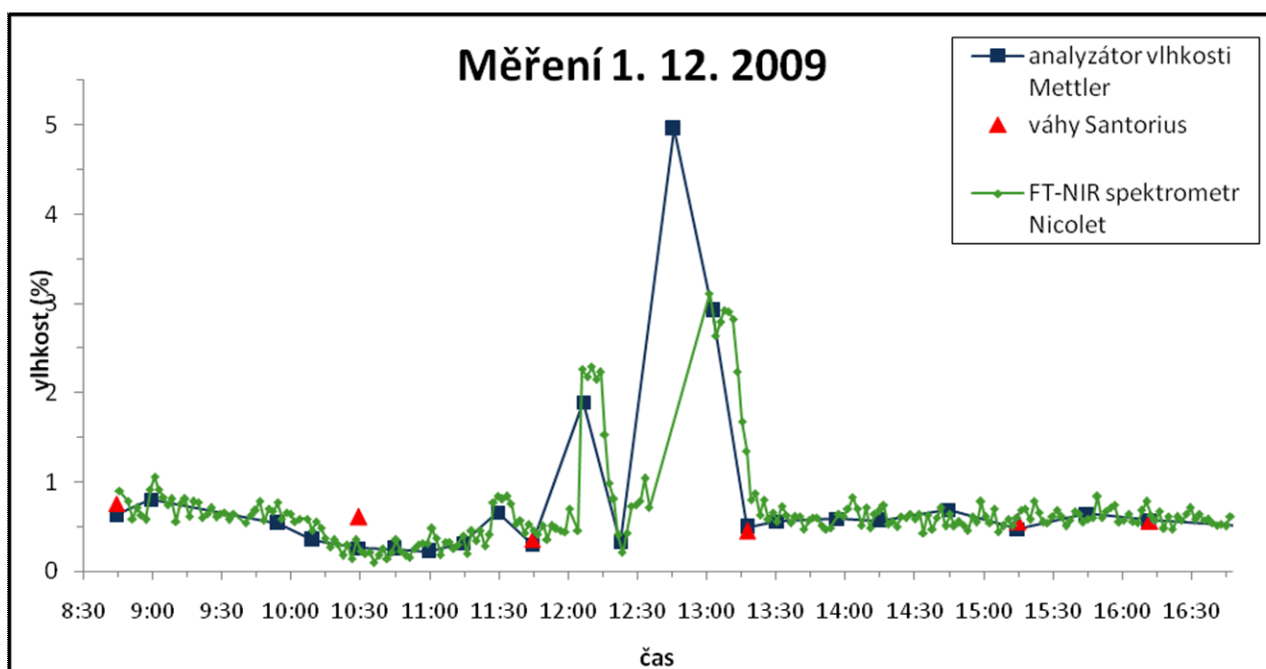


Obr. 32: Porovnání záznamu z 30. 11. od 9:45 do 10:45

Jako závěrečné zhodnocení měření gravimetrickou metodou a měřením pomocí FT-NIR spektrometru jsem vytvořila grafy, kde můžeme pozorovat rozdíly v obsahu vlhkosti vápenného hydrátu mezi těmito metodami (obr. 44 a obr. 45).



Obr. 44: Porovnání hodnot FT-NIR spektrometr – Mettler – Santorius



Obr. 45: Porovnání hodnot FT-NIR spektrometr – Mettler – Santorius

5. ZÁVĚR

Ve spolupráci s firmami Nicolet CZ, s.r.o., CARMEUSE CZECH REPUBLIC s.r.o., Mokrá a Mettler Toledo, jsme uskutečnili testovací spektrální měření ve výrobě vápenného hydrátu.

Hlavním cílem práce bylo seznámení se spektrometrem typu FT-NIR, teoretické studium základů FT-IR spektrometrie, práce s tímto přístrojem, měření infračervených spekter vápenného hydrátu a jejich přepočet na obsah vlhkosti. Při měření v provozu byly vytvářeny kritické procesní situace, které měly výrazný efekt na změnách vlhkosti produktu a tato vlhkost byla paralelně monitorovaná jak klasickým způsobem, který firma Carmeuse používá, tak analyzátozem vlhkosti Mettler a spektrálním přístrojem firmy Nicolet.

Tato měření ukázala, že spektrální měření přináší do technologií výrob jemnozrnných partikulárních látek možnost kontinuálního sledování obsahu vlhkosti produktu s minimálním časovým zpožděním. Z našich měření je zřejmé, že kontinualizace měření je schopna zachytit i velmi rychlé výkyvy kvality, které klasickým způsobem sledování obsahu vlhkosti vzorkováním a vyhodnocováním hmotnostních úbytků vzorků v sušárnách sledovat prakticky nelze.

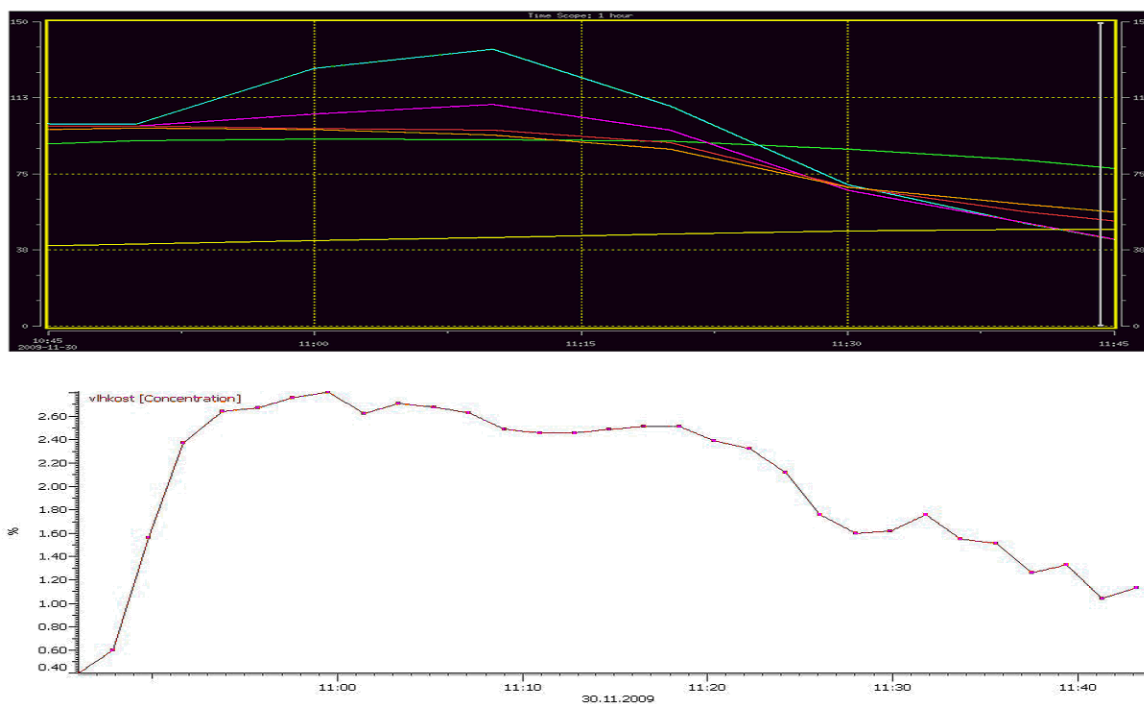
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Harker, J. H., Richardson, J.F., Backhurst, J. R.: Chemical Engineering Volume 2, 5th. edition, Elsevier, London 2003
- [2] Hillel, D.: Introduction to Environmental Soil Physics, Elsevier, N.Y. 2003
- [3] Uomoto, T.: Non-Destructive Testing in Civil Engineering 2000, Elsevier, London 2000
- [4] Rouquero, I J.: Absorption by Powders and Porous Solids, Elsevier, N.Y. 1999
- [5] Dostupné na: <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>
- [6] Horák, M., Papoušek, D.: Infračervená spektra a struktura molekul, Academia, Praha 1976.
- [7] Böhm, S., Smrčková-Voltrová, S.: Strukturní analýza organických sloučenin, VŠCHT, Praha, 1995.
- [8] Klíč, A., Volka, K., Dubcová, M.: Fourierova transformace (*Příklady z infračervené spektroskopie*). VŠCHT, Praha, 1994.
- [9] Manuál pro přístroje Nicolet firmy Thermo Electron Corporation: Jak funguje FTIR spektrometr.
- [10] Bien René, NIR spektroskopie v systému hodnocení jakosti potravin a krmiv NIR instrumentace perten instruments. Dostupné na: <http://www.graphix.sk/webhosting/bezpecnostpotravin/index.php/menu/1/id/22>
- [11] Manuál pro přístroje Nicolet firmy Thermo Electron Corporation: Ověření možností FT-NIR spektroskopie pro..., Praha, 2007.
- [12] Dostupné z: [http://cs.mt.com/global/cs/home/supportive content/product documentation/operating instructions/HR 83 KBA.rxBgAwXLuMvM.ExternalFileComponent.html/HR83](http://cs.mt.com/global/cs/home/supportive%20content/product%20documentation/operating%20instructions/HR%2083%20KBA.rxBgAwXLuMvM.ExternalFileComponent.html/HR83). KBA. cz. 11780637.pdf
- [13] Technická zpráva pro CARMEUSE CZECH REPUBLIC s.r.o., Mokrá: Hollein, M., Tenkl, L., Svěrák, T., Sikorová, K.: Provozní zkouška FT-NIR spektrometru Antaris MX, 2010.
- [14] Míka, V., a kol.: Spektroskopie v blízké infračervené oblasti (NIR), Praha, 2008.

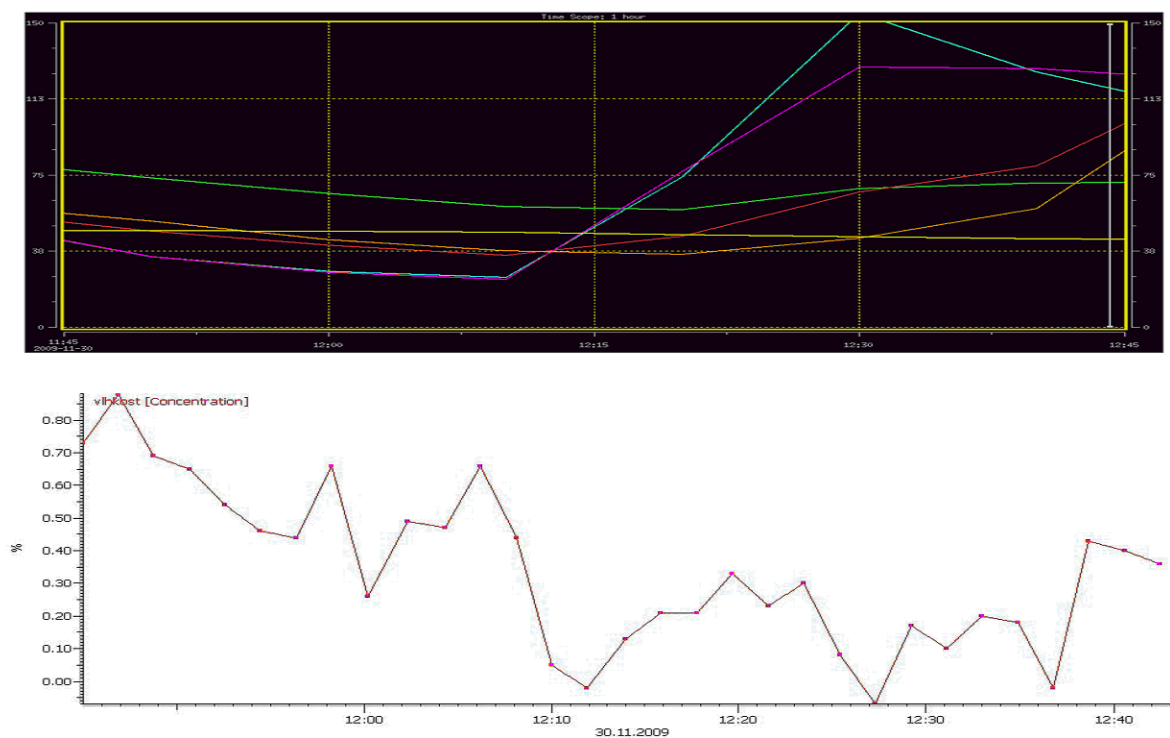
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

IR	infračervená spektroskopie
NIR	blízká infračervená spektroskopie
MIR	střední infračervená spektroskopie
FIR	daleká infračervená spektroskopie
UV/VIS	ultrafialová a viditelná oblast
FT-IR	Fourierova transformace infračervené spektroskopie
FFT	rychlá Fourierová transformace
DRIFT	difuzní reflexe infračervené Fourierovy transformace
DRIFTS	difuzní reflexe infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací
SEC	směrodatné odchylky kalibrace
SEP	směrodatné odchylky predikce
RMSEC	průměrná směrodatné odchylky kalibrace
PLS	metoda částečných nejmenších čtverců
RMSEP	průměrná směrodatné odchylky predikce

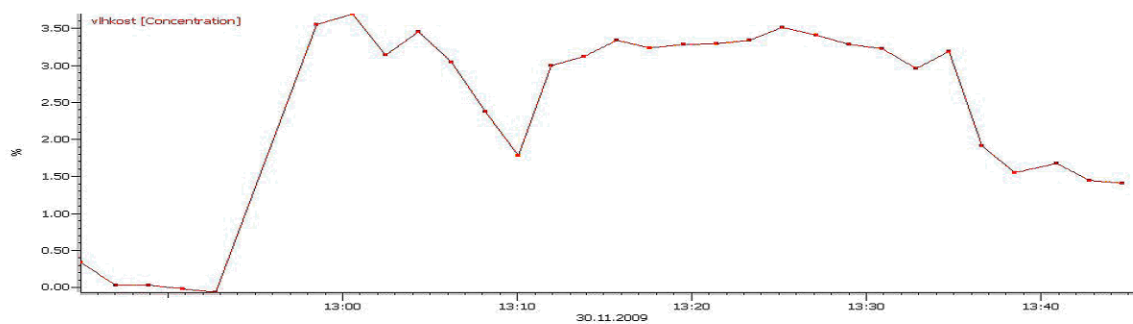
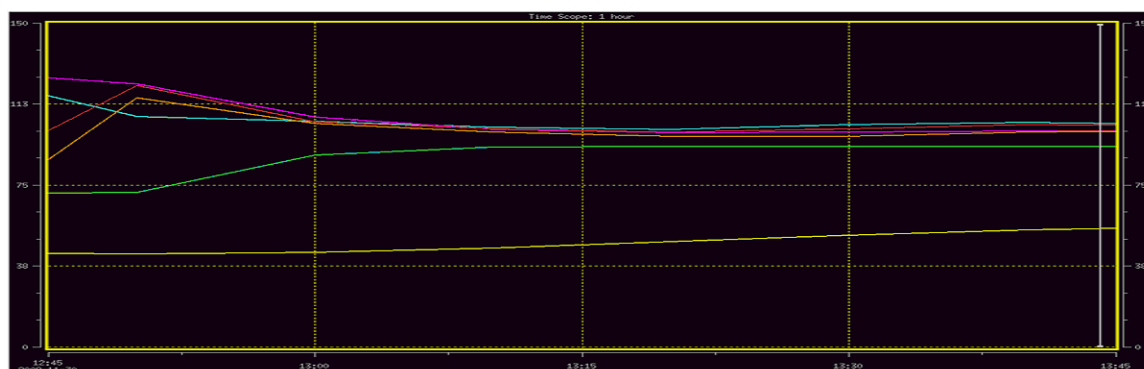
8. PŘÍLOHY



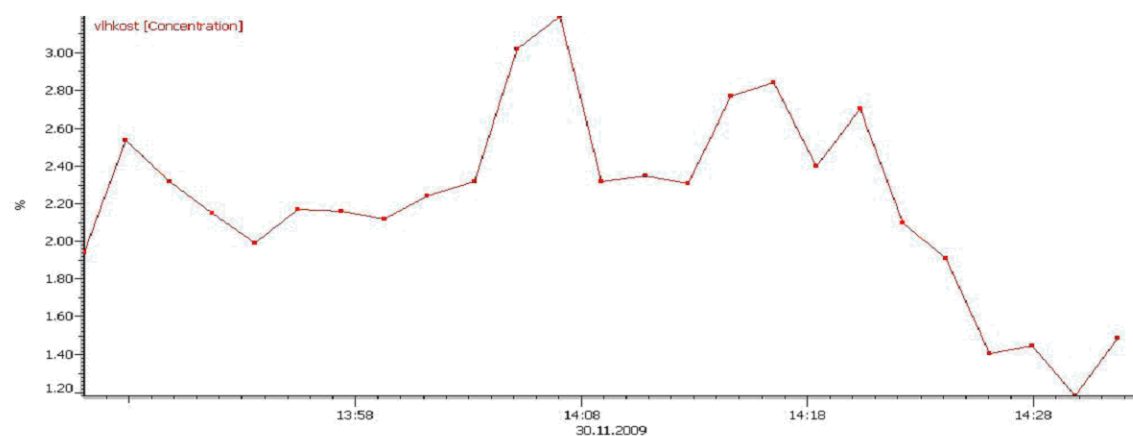
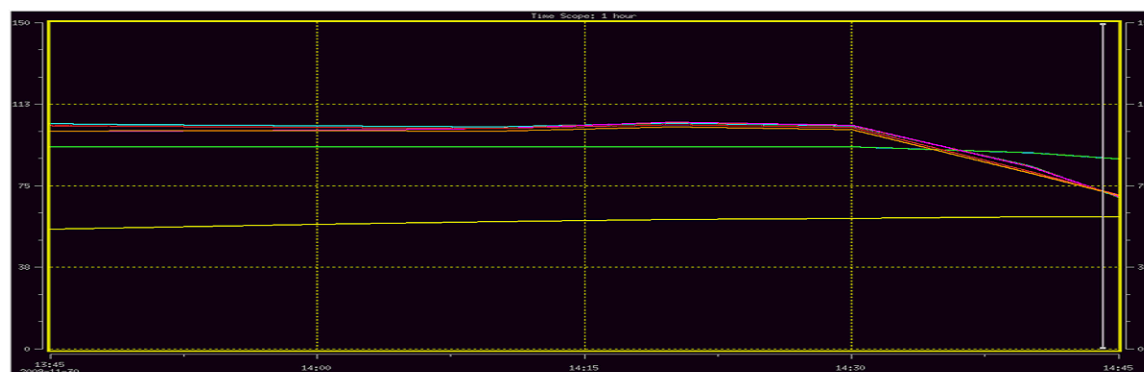
Obr. 33: Porovnání záznamu z 30. 11. od 10:45 do 11:45



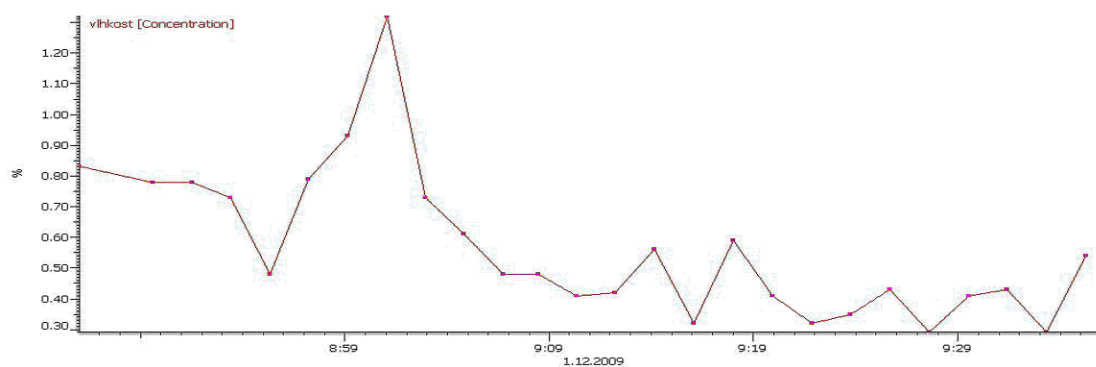
Obr. 34: Porovnání záznamu z 30. 11. od 11:45 do 12:45



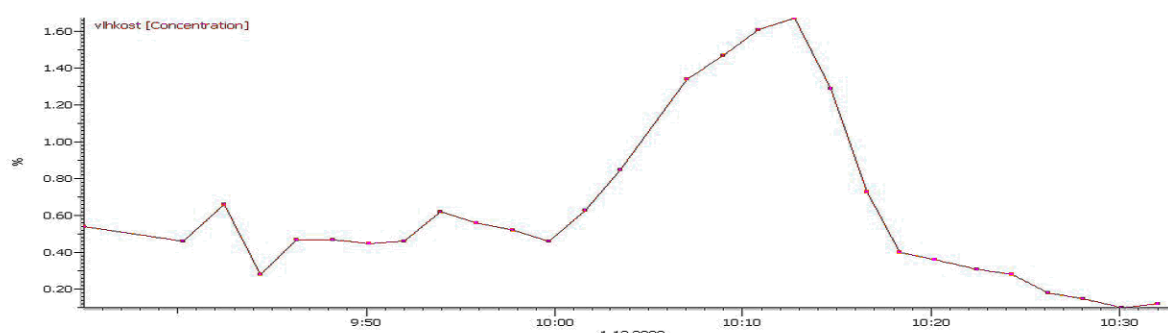
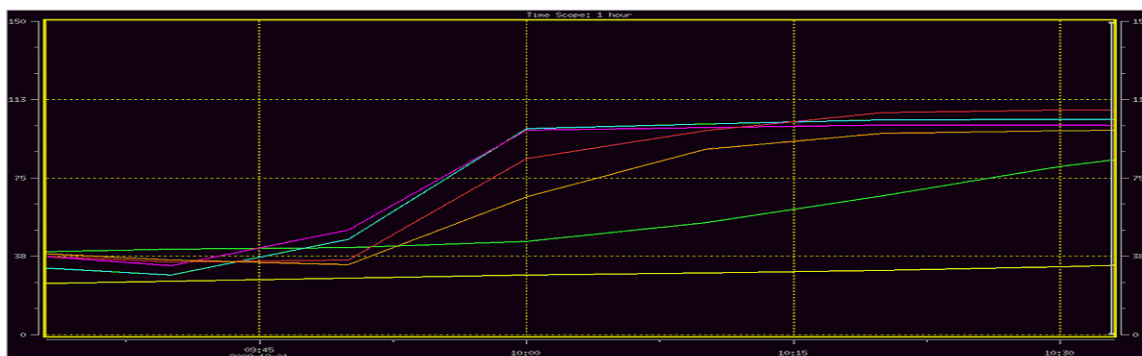
Obr. 35: Porovnání záznamu z 30. 11. od 12:45 do 13:45



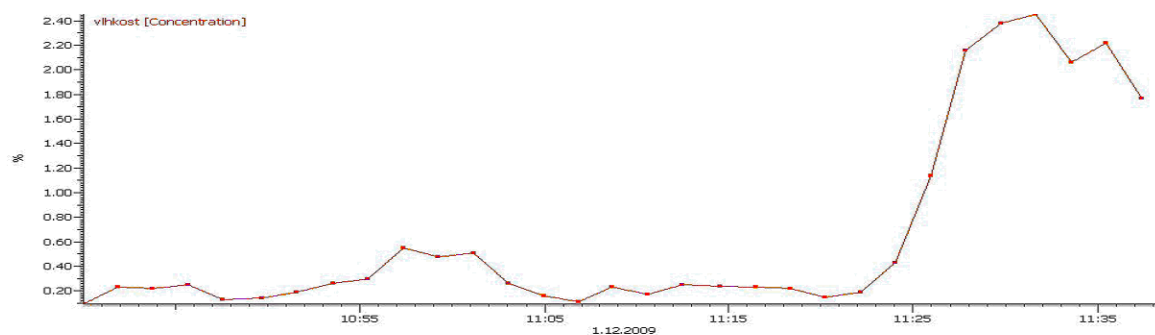
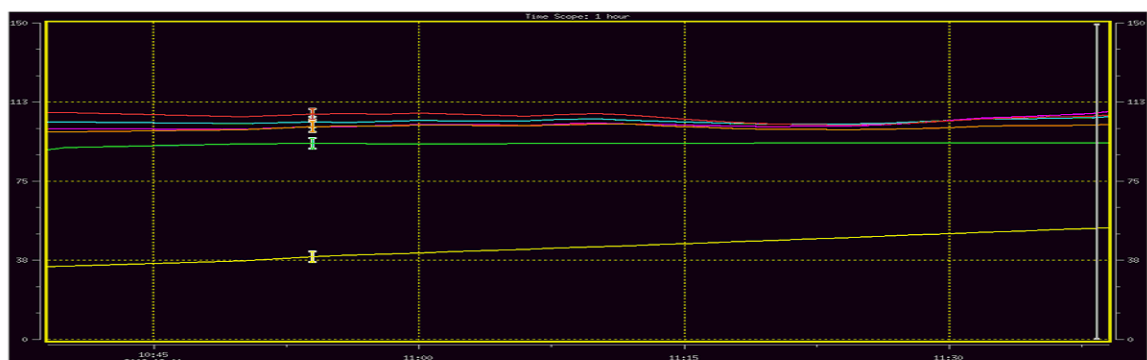
Obr. 36: Porovnání záznamu z 30. 11. od 13:45 do 14:45



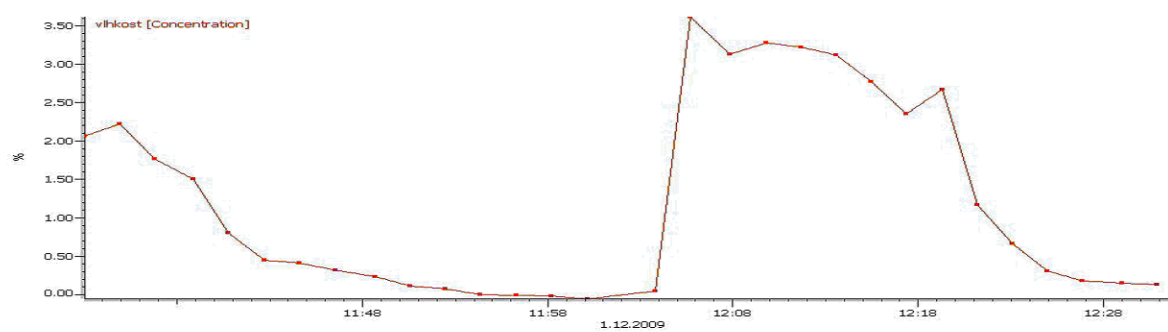
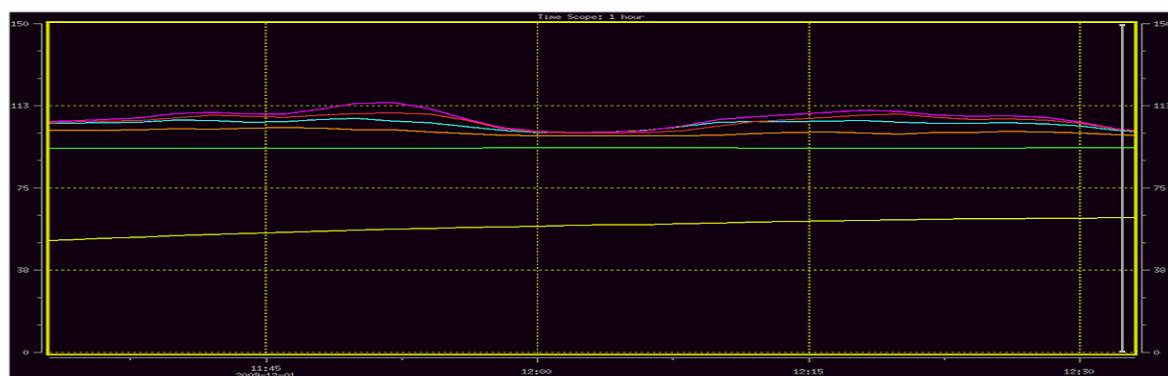
Obr. 37: Porovnání záznamu z 1. 12. od 8:39 do 9:39



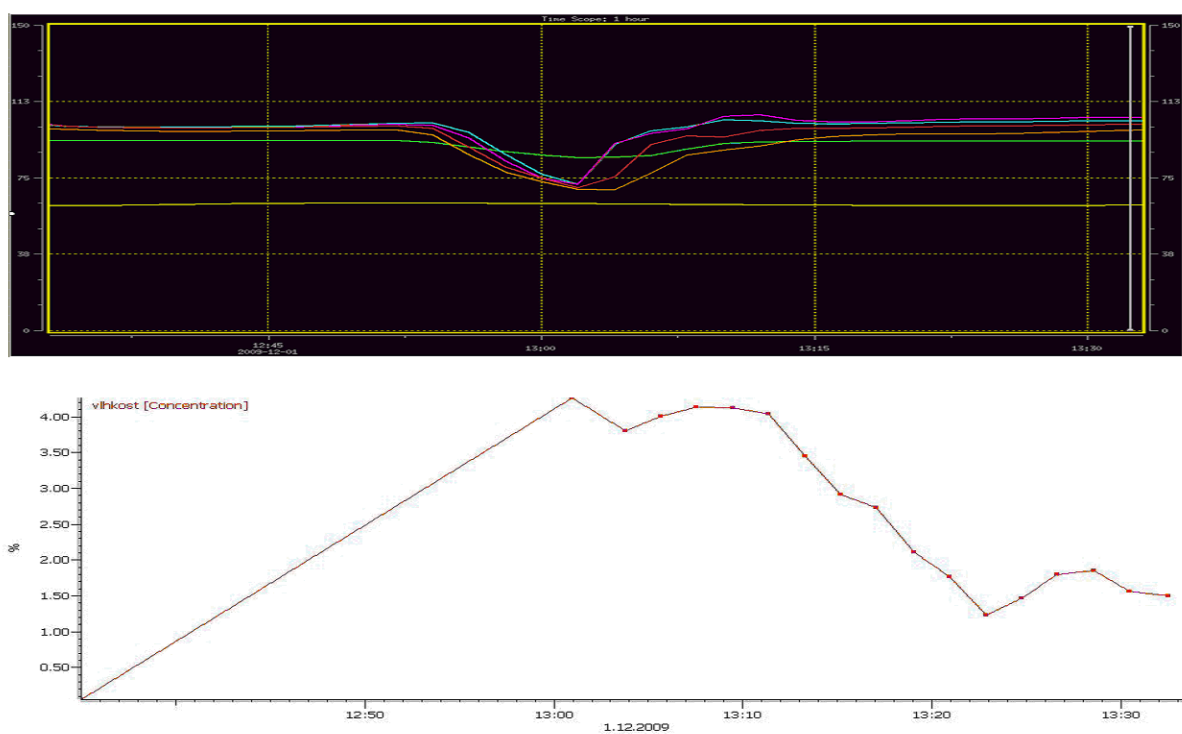
Obr. 38: Porovnání záznamu z 1. 12. od 9:34 do 10:34



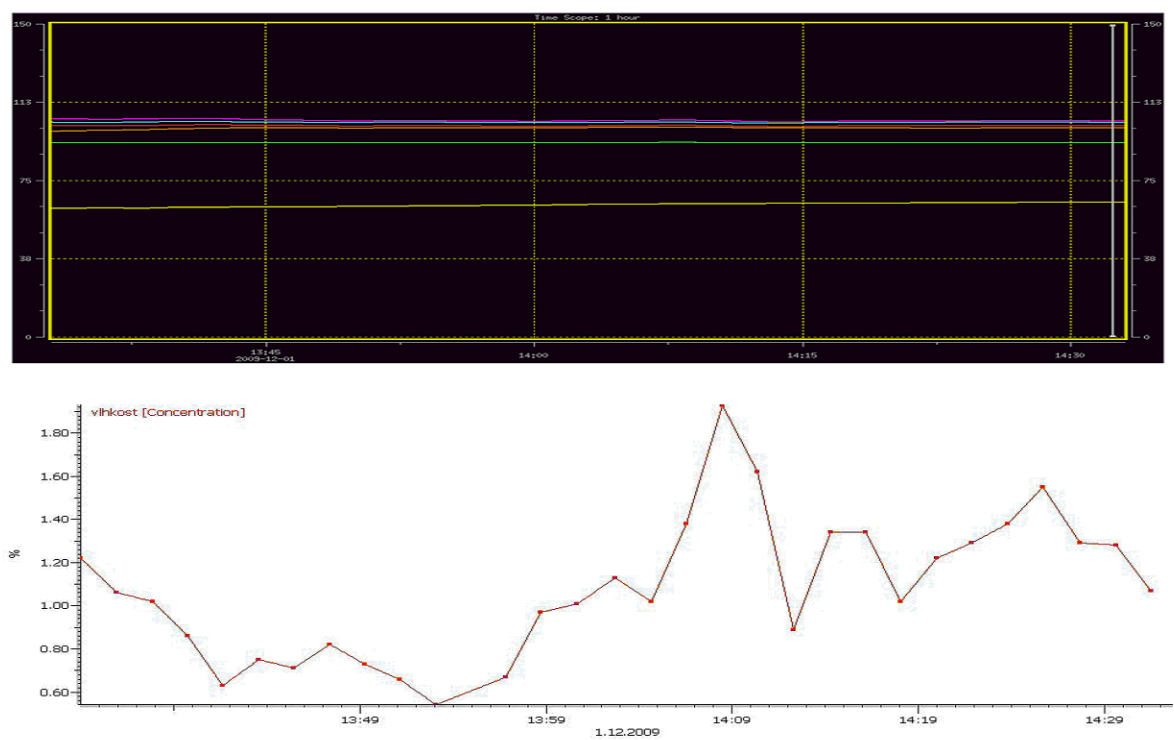
Obr. 39: Porovnání záznamu z 1. 12. od 10:39 do 11:39



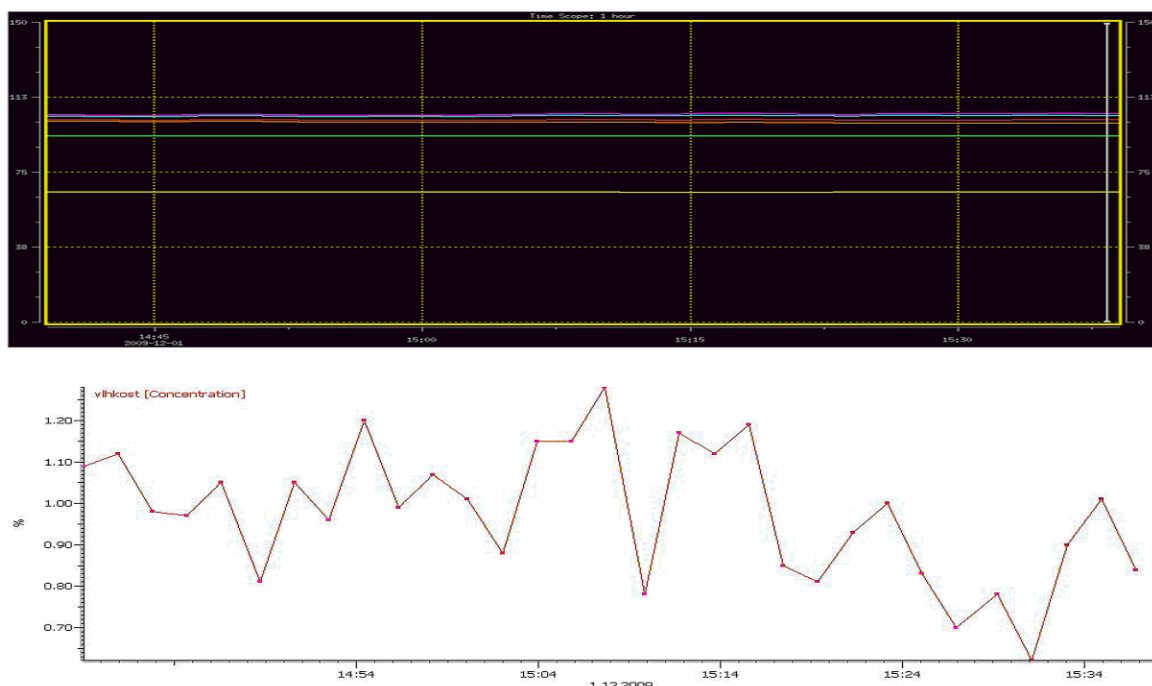
Obr. 40: Porovnání záznamu z 1. 12. od 11:34 do 12:34



Obr. 41: Porovnání záznamu z 1. 12. od 12:34 do 13:34



Obr. 42: Porovnání záznamu z 1. 12. od 13:34 do 14:34



Obr. 43: Porovnání záznamu z 1. 12. od 14:39 do 15:39